STRUKTURBESTIMMUNG ZWEIER P-HALOGEN-PHENYL-DIPHENYLPHOSPHIN-OXIDE MIT EINEM AUTOMATISCHEN EINKRISTALL-DIFFRAKTOMETER

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Dreißig

aus Berlin

1970

STRUKTURBESTIMMUNG ZWEIER P-HALOGEN-PHENYL-DIPHENYLPHOSPHIN-OXIDE MIT EINEM AUTOMATISCHEN EINKRISTALL-DIFFRAKTOMETER

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Dreißig

aus Berlin

Erster Berichter: Prof. Dr. K. Plieth

Zweiter Berichter: Prof. Dr. S. Wilking

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Mündliche Prüfung am: 1.12.1969

Tag der Promotion: 16. MRZ. 1970

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung	5
2.	Theorie der Eulerwiege	5
2.1.	Zur Geometrie von Weissenbergverfahren und Eulerwiege	5
2.2.	Vergleich zwischen ω-Abtastung und 2θ-Abtastung	9
2.3.	Ermittlung des Reflexprofils	12
3.	Arbeitsweise des automatischen Einkristall-Diffraktometers	14
3.1.	Aufbau	14
3.2.	Elektronische Steuerung und Kontrolle	16
3.3.	Hinweise zur praktischen Arbeit	20
4.	Die Struktur von p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxid	22
4.1.	Herstellung von Einkristallen	22
4.2.	Ermittlung der Raumgruppe und der Elementarzelle	22
4.3.	Intensitätsbestimmung	24
4.4.	Strukturermittlung	26
4.5.	Verfeinerung der Parameter	29
5.	Die Struktur von p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxid	33
5.1.	Herstellung von Einkristallen	33
5.2.	Ermittlung der Raumgruppe und der Elementarzelle	33
5.3.	Intensitätsbestimmung	34
5.4.	Verfeinerung der Parameter	36
6.	Diskussion der Ergebnisse beider Strukturen	39
7.	Mögliche Verbesserungen des automatischen Einkristall-Diffraktometers	45
8.	Zusammenfassung	50
9.	Anhang I: Tabellen	51
9.1.	Atomparameter des p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxids	51
9.2.	Atomparameter des p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxids	53
9.3.	Vergleich der Bindungslängen	55
9.4.	Vergleich der Bindungswinkel	56
9.5.	Vergleich der intermolekularen Abstände	57
9.6.	Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren	58

10. Anhang II: Beschreibung der verwendeten Programme 76
10.1. Programm zur Herstellung eines Eingabelochstreifens AED5 76
10.2. Programm zur Verarbeitung eines Ausgabeloch-
streifens ALS1 76
10.3. Pattersonsynthese, Programm PATT 76
10.4. Datenreduktionsprogramm DATRDN 77
10.5. Automatische Fourier-Verfeinerung FOUREF 77
10.6. Fouriersynthese FOURR 77
10.7. Programm zur Suche von Elektronendichtemaxima, PEKPIK .. 78
10.8. Programm zur Berechnung von Bindungslängen, Bindungs-
winkeln und intermolekularen Abständen, BONDLA 78
10.9. Programm zur Verfeinerung der Atomparameter nach der
Methode der kleinsten Quadrate, ORFLS 78
10.10. Absorptionsprogramm ABSCOR 79
10.11. Berechnung der Strukturfaktoren, Programm FC 79
10.12. Korrelationsprogramm CORREL 79
11. Literaturverzeichnis 81

1. Einleitung

Für die vorliegende Arbeit war die Aufgabe gestellt, Erfahrungen mit einem automatischen Einkristall-Diffraktometer der Firma Siemens nach Prof. Dr. W. Hoppe zu sammeln. Da dieses Gerät nicht nur von seiner automatischen Funktion, sondern auch von seiner Geometrie her eine Neuheit in den meisten Instituten ist, mußte vor der praktischen Arbeit eine gründliche Einarbeitung in die theoretischen Grundlagen erfolgen, da diese völlig anders als bei den bisher in der Kristallographie gebräuchlichen Verfahren sind. Die Güte des Gerätes sollte anschließend durch die Kristallstrukturanalyse zweier p-Halogen-phenyl-diphenylphosphin-oxide ermittelt werden, wobei als Halogensubstituenten Brom und Chlor verwendet wurden (H. GOETZ, F. NERDEL, K.-H. WIECHEL, 1963). Diese beiden Substanzen waren deshalb von besonderem Interesse, weil sie aus einer Reihe ähnlicher Verbindungen stammten, deren Strukturen bereits im Institut ermittelt oder in Aufklärung befindlich waren; allerdings mit herkömmlichen Methoden. So konnten gute Vergleiche zwischen Weissenberg-Verfahren und Filmmethode einerseits und Eulerwiege mit Szintillationszähler andererseits gewonnen werden, nicht nur im Hinblick auf die Güte, sondern auch auf die Meßzeit und den Arbeitsaufwand.

2. Theorie der Eulerwiege

2.1. Zur Geometrie von Weissenberg-Verfahren und Eulerwiege

Das bisher übliche Verfahren zur Sammlung von Beugungsintensitäten von Einkristallen war über Jahrzehnte das Drehkristall-Verfahren beziehungsweise das aus diesem abgeleitete Weissenberg-Verfahren (M. J. BUERGER, 1942). Bei dem letztgenannten Verfahren, welches für schwierige Strukturen das einzig anwendbare ist, wird der Kristall um zwei zum einfallenden Röntgenstrahl senkrechte Achsen AB und CD mit den Winkeln μ und ϕ gedreht. Der Detektor wird um eben diese beiden Achsen bewegt, aber mit den Winkeleinstellungen 2μ und ε. Mit dieser Anordnung kann der gesamte reziproke Raum abgebildet werden (Abb. 1).

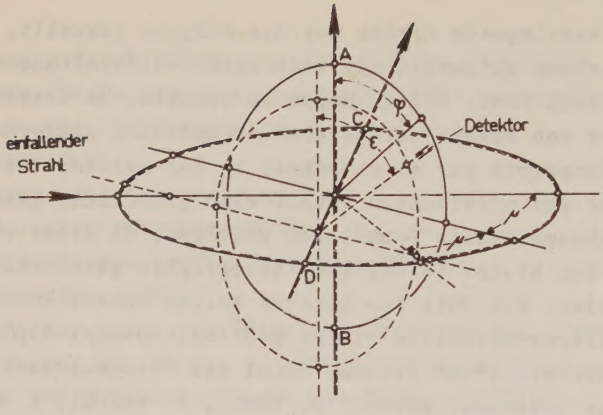

Abb. 1: Geometrie des Weissenberg-Verfahrens
——— Bewegungsmöglichkeiten des Kristalls
- - - - Bewegungsmöglichkeiten des Detektors

Sie hat bei der Verwendung eines Films als Detektor viele Vorzüge: Justiert man nämlich den Kristall so, daß eine der drei direkten Kristallachsen, z. B. c, mit der Drehachse des Goniometers CD zusammenfällt, so werden bei einem ganz bestimmten Winkel μ (bzw. 2μ des Detektors) "Schichtlinien" erzeugt, d. h. es kommen nur Indextripel hkl mit einem bestimmten Index l_s zur Aufzeichnung, während alle anderen Reflexe mit $l \neq l_s$ ausgeblendet werden. Da außerdem eine Drehachse des Detektors mit einer Kristalldrehachse zusammenfällt, genügt ein um diese Achse kreisförmig gebogener Film, der in Richtung der Kristalldrehachse CD bewegt wird, Reflexe einer Schichtlinie zu erfassen. Es genügt also eine Rotationsbewegung des Kristalls und eine damit gekoppelte Translationsbewegung des zylindrischen Filmträgers, um die Reflexintensitäten einer Schichtlinie aufzuzeichnen. Schon lange war man jedoch zu der Überzeugung gekommen, daß die Verwendung eines Zählrohrs anstelle des Films

genauere Intensitätsinformationen liefern müßte. Es treten nämlich beim Film dieselben Fehler auf wie bei der Verwendung eines Zählrohrs - nämlich der statistische Fehler, der von der Anzahl der einfallenden Quanten herrührt, Schwankungen der Primärintensität sowie Fehler durch mechanische Ungenauigkeiten der Apparatur. Zusätzlich treten jedoch noch zwei schwerwiegende Fehlermöglichkeiten auf: Unterschiedliche Entwicklung sowie ungenaue Ermittlung und Auswertung der Filmschwärzungen. Die letzte Fehlerquelle übertrifft sogar im allgemeinen alle anderen und bildet so für den Fehler der Intensitätsmessung die Hauptursache.

Bei der Verwendung eines Zählers verliert jedoch das Weissenberg-Verfahren viel von seiner bei Benutzung eines Filmdetektors vorhandenen Attraktivität: Detektor und Kristall müssen jetzt unabhängig voneinander auf bestimmte Werte ε, 2μ bzw. ϕ, μ eingestellt werden, so daß ein automatischer Betrieb nicht ohne umfangreiche Steuerung möglich ist. Ferner haben Reflexe verschiedener Schichtlinien bei der Weissenberg-Technik sehr unterschiedliche Form, so daß sich das Problem einer variablen Detektorblendenöffnung stellt (siehe auch Abschnitt 2.2.). Daher wurde

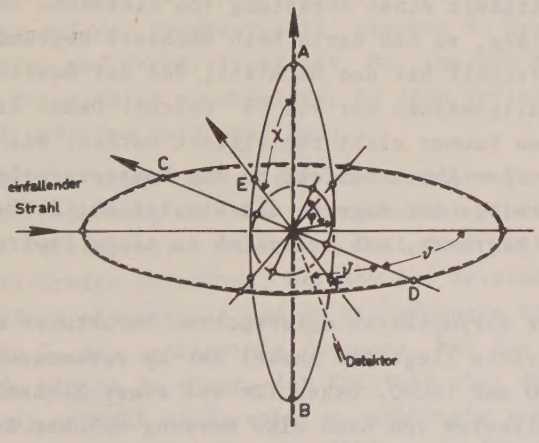

Abb. 2: Geometrie der Eulerwiege
——— Bewegungsmöglichkeiten des Kristalls
- - - - Bewegungsmöglichkeiten des Detektors

im Jahre 1957 (T. C. FURNAS) eine neue Apparatur zur Bestimmung der Beugungsintensitäten vorgeschlagen, die den Namen Eulerwiege erhielt, da hier der Kristall durch Bewegung um die drei "Eulerschen Winkel" θ (Drehachse AB in Abb. 2), χ (Drehachse CD) und ϕ (Drehachse EF) derart in Reflexionsstellung gebracht werden kann, daß der Detektor nur um eine Drehachse, nämlich AB, mit dem Winkel 2θ bewegt zu werden braucht, wobei die Eulerwinkel $\vec{\Omega} = (\theta,\chi,\phi)$ mit den Miller'schen Indices $\vec{M} = (h,k,l)$ durch eine Matrix R verbunden sind, deren Glieder unter anderem auch die Gitterkonstanten enthalten: $\vec{\Omega} = R \cdot \vec{M}$.

Diese Anordnung bringt Vorteile, aber auch einige Nachteile gegenüber der Weissenberg-Technik mit sich. Der Kristall muß um alle drei Achsen drehbar sein, während er bei der Weissenberg-Methode nur um zwei Achsen bewegt werden muß, was einen ungleich höheren Anspruch an die mechanische Präzision stellt. Dafür ist jedoch die Drehung des Zählrohrs um eine Achse, die zudem mit einer Kristalldrehachse gekoppelt ist, unproblematisch, während bei der Weissenberg-Methode auch der Zähler um zwei Achsen drehbar sein muß. Die Eulerwiege erlaubt jedoch nicht, den reziproken Raum schichtlinienweise abzutasten. Bei einer automatischen Steuerung ist die Möglichkeit einer Abtastung von einzelnen Schichtlinien aber ohne Belang, so daß darin kein Nachteil begründet ist. Die Weissenberg-Technik hat den Nachteil, daß der Äquiinklinationswinkel μ im allgemeinen nur bis 45° reicht. Daher kann ein Teil des reziproken Raumes nicht registriert werden, was später zu einem anisotropen Abbrucheffekt in den Fouriersynthesen führt. Bei der Eulerwiege ist dagegen die Einstellmöglichkeit nur durch den Winkel θ begrenzt, was lediglich zu einem isotropen Abbrucheffekt führt.

Bei den heute vorzugsweise untersuchten Strukturen mittlerer und größerer Moleküle liegt die Anzahl der zu vermessenden Reflexe zwischen 1000 und 10000. Daher ist bei einer Einstellung der einzelnen Winkelkreise von Hand eine Messung solcher Strukturen praktisch nicht durchzuführen. Die Registrierung der Beugungsintensitäten mit der Eulerwiege unter Verwendung eines Zählrohrs wird erst interessant, wenn eine automatische Steuerung der Teilkreise dem Experimentator die Einstellung der von Reflex zu Reflex zu

verändernden Größen abnimmt. Dies ist bei dem automatischen Einkristall-Diffraktometer der Firma Siemens, mit dem die Strukturbestimmung zweier Substanzen durchgeführt werden sollte, in hohem Maße der Fall.

2.2. Vergleich zwischen ω- und 2θ-Abtastung

Bisher sind Eulerwiege und Weissenberg-Verfahren in Bezug auf die Einstellung einer bestimmten Netzebene zum Primärstrahl verglichen worden. Es sollen nun die Reflexionsbedingungen bei der Eulerwiegengeometrie genauer untersucht werden. Zu diesem Zweck wird zuerst die Reflexion der Röntgenstrahlen an einer Netzebene des Kristalls unter folgenden idealisierten Bedingungen betrachtet: Der Kristall sei punktförmig und besitze keine Mosaikstruktur, die Strahlenquelle sei ebenfalls punktförmig und es werde monochromatische Strahlung verwendet. Die Entstehung des Beugungsbildes läßt sich dann nach Ewald wie in Abb. 3a darstellen (L. E. ALEXANDER, G. S. SMITH, 1962). Hierbei fällt die Bedeutung der Winkel ω und 2θ auf: ω stellt den Winkel dar, den die betreffenden Netzebenen mit dem einfallenden Röntgenstrahl bilden (bzw. den Winkel zwischen der reziproken Gittergeraden und der Normalen auf dem Primärstrahl), während 2θ der Winkel zwischen Detektor und Primärstrahl ist. Bei Annahme des Idealfalles ist dieser Unterschied ohne Belang, da dann Reflexion nur für einen Punkt $\omega=2\theta/2=\theta$ auftreten kann.

Beim realen Fall kommt jedoch der unabhängigen Bewegung von ω und 2θ große Bedeutung zu. Man unterscheidet nämlich bei der Abtastung des Reflexprofils im realen Fall drei Möglichkeiten: 1. Die punktförmige Abtastung, bei der der Kristall auf θ, der Detektor auf 2θ eingestellt und so die gebeugte Strahlung gemessen wird; 2. die ω-Abtastung (ω-scan), bei der der Zähler fest auf dem Winkel 2θ steht, der Kristall aber durch die Reflexionsstellung gedreht wird, wobei ω unabhängig von 2θ bewegt wird; 3. den 2θ-scan, bei dem der Zähler mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit des Kristalls bewegt wird, also ω und 2θ miteinander gekoppelt sind.

Bei der ω-Abtastung wird das reziproke Gitter bei festem $\vec{s}_o$ g schwenkt; 2θ bleibt konstant und damit auch die Lage von $\vec{s}$.

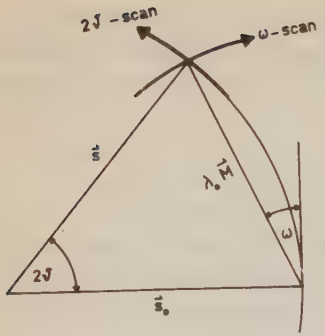

Abb. 3a: Idealisierte Beugungsbedingungen, festes $\vec{s}_0$

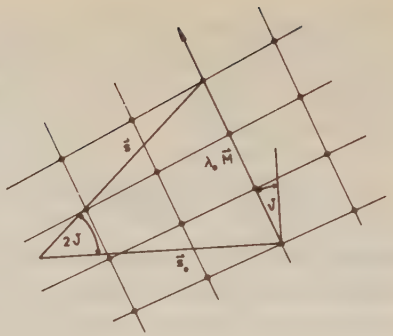

Abb. 3b: Idealisierte Beugungsbedingungen, festes rez. Gitt

Beim 2θ-scan wird sowohl der Kristall bewegt als auch der Winkel 2θ verändert; dies resultiert in einer Bewegung längs der Ewaldschen Beugungskugel bei festem $\vec{s}_0$ (Abb. 3a). Betrachtet man jedoch die 2θ-Abtastung von einem feststehenden Kristall aus, so bewegen sich $\vec{s}_0$ und $\vec{s}$ und die Abtastung verläuft entlang einer Gittergeraden (Abb. 3b).

Im realen Fall werden die Reflexionsbedingungen wegen einer endlichen Kristallgröße, einer Mosaikstruktur des Kristalls, einer endlichen Ausdehnung der Strahlungsquelle sowie der Divergenz der verwendeten Strahlung modifiziert. Die ersten drei dieser Größen wirken sich nur in einer Verbreiterung des Winkels ω um Δω aus, während die Wellenlängendivergenz der Röntgenstrahlung die Entfernung der reziproken Gitterpunkte vom Nullpunkt verändert (Abb. 4).

Daraus ergibt sich ein entscheidender Nachteil der ω-Abtastung: Hierbei wird nämlich die Divergenz der Strahlung sehr schlecht

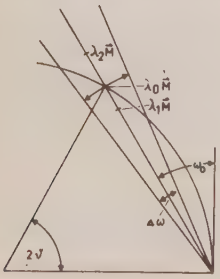

Abb. 4: Reale Beugungsbedingungen

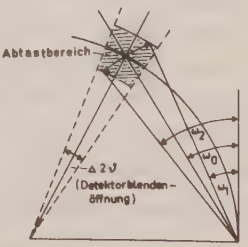

Abb. 5: ω-Abtastung

erfaßt, da nur eine Schwenkung des Kristalls um ω vorgenommen wird (Abb. 5). Außerdem ist der Einfluß der Strahlungsdivergenz θ-abhängig, womit ein weiterer Nachteil des ω-scan verbunden ist, der bei der Betrachtung des Reflexprofils offenbar wird (Abschnitt 2.3.). Ein Vorteil liegt jedoch darin, daß die drei anderen Störgrößen durch die ω-Schwenkung erfaßt werden, d.h. die Zählrohrblende braucht diese Störungen nicht gleichzeitig aufzufangen.

Bei der 2θ-Abtastung dagegen wird der Reflexionskreis abgefahren (Abb. 6); daher ist die Blendengröße unabhängig von der Wellenlängendivergenz; es müssen aber alle anderen Einflüsse (Mosaikwinkelverteilung, Kristallgröße, endliche Strahlungsquelle) durch die Blende aufgefangen werden. Das ist aber nur von Nachteil, wenn es sich um Kristalle mit extrem breiter Mosaikwinkelverteilung oder um sehr große Kristalle (längste Ausdehnung größer als 1 mm) handelt. Ein weiterer Vorteil der 2θ-Abtastung ist die Ermittlung des realen Untergrundes. Tastet man nämlich eine Gittergerade (z.B. hOO) ab, so haben die einzelnen Reflexe dieser Gittergeraden Profile gemäß Abb. 7a. Eine Addition dieser Reflexprofile ergibt das Gesamtprofil (Abb. 7b). Da der 2θ-scan aber gerade solche Gittergeraden abfährt, wie in Abb. 3b gezeigt wurde, mißt man auf beiden Seiten

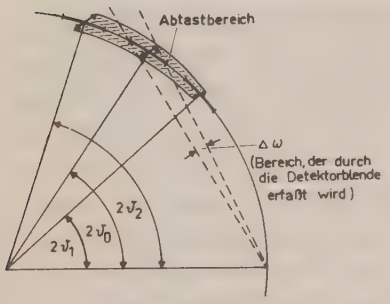

Abb. 6: 2θ-Abtastung

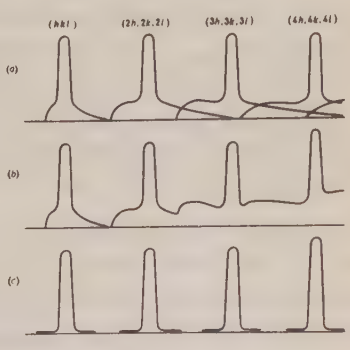

Abb. 7: Reflexprofile und ihre Registrierung beim 2θ- und beim ω-scan

des Reflexes immer den realen Untergrund, während man beim ω-scan (Abb. 7c) aus der Gittergeraden hinausfährt und somit einen zu niedrigen Untergrund (entsprechend zu hohe Reflexintensität) erhält. Bedeutsam ist dieser Fall besonders bei Reflexen kleiner Intensität in unmittelbarer Nähe von Reflexen mit sehr großer Intensität; dort kann der auftretende Meßfehler beträchtlich sein.

2.3. Ermittlung des Reflexprofils

Um das Intensitätsprofil eines Reflexes zu bestimmen, müssen alle Anteile einbezogen werden, die eine Verschmierung der Reflexionsstellung bewirken und die schon bei der Betrachtung über die Anwendbarkeit der ω- bzw. 2θ-Abtastung relevant waren. Natürlich sind diese Größen je nach Kristall verschieden; man kann aber aus Durchschnittswerten eine Verteilung errechnen und daraus schon bedeutsame Schlußfolgerungen ziehen.

Die Kristallform sei hierfür sphärisch mit dem Radius r_c angenommen; dann läßt sich der Einfluß dieser Größe nach der Formel

$$I_c(\Delta\theta) = I_{max} \cdot \sqrt{1-(R_x/r_c)^2} \qquad (1)$$

ausdrücken, wobei I_c die Intensität am Punkte $\Delta\theta$ der Kristallstellung ist; I_{max} ist die Maximalintensität bei $\Delta\theta = 0^o$, R_x der Abstand der Röntgenquelle zum Kristall. Die Mosaikwinkelverteilung läßt sich nach einer Gauss-Funktion ansetzen, während der Einfluß der endlich großen Strahlenquelle genähert als Trapez darstellbar ist (Abb. 8).

Der Einfluß der Wellenlängendivergenz variiert jedoch mit dem Winkel θ; charakteristische Kurven für kleine und große θ-Winkel sind in Abb. 8a bzw. b gezeigt. Das resultierende Profil ergibt sich aus einer Faltung aller vier Einflüsse:

$$I(\Delta\theta) = I_c(\Delta\theta) * I_m(\Delta\theta) * I_x(\Delta\theta) * I_\lambda(\Delta\theta) \qquad (2)$$

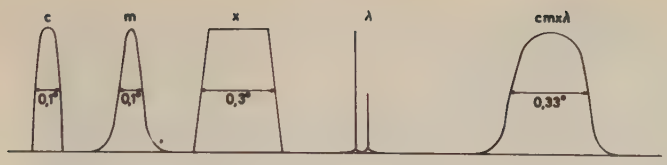

Abb. 8a: Intensitätsprofil bei kleinen θ-Winkeln

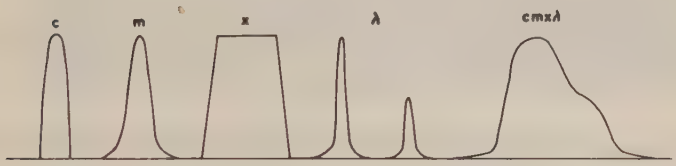

Abb. 8b: Intensitätsprofil bei großen θ-Winkeln

Dieses Faltungsintegral wird stark von dem Einzelprofil mit der größten Halbwertsbreite beeinflußt; bei kleinem θ ist dies die Breite der Strahlungsquelle, während bei hohem θ die Wellenlängendivergenz dominiert. Dies führt zu verschiedenen Reflexprofilen, wie die Abbildungen 8a und 8b zeigen.

Beim 2θ-scan kann dieser Unterschied mit einer veränderlichen Abtaststrecke aufgefangen werden, da ja die Wellenlängendivergenz nicht von der Detektorblende erfaßt zu werden braucht. Für die Ermittlung der "Flankenstrecke" Δθ kann die folgende Formel benutzt werden:

$$\Delta\theta = a + b \cdot \tan\theta \qquad (3)$$

a ist eine vom Kristall, der Strahlungsquelle und der Detektorblende abhängige Größe, b beträgt für Cu-K_α-Strahlung etwa $0{,}43^\circ$.

Für die Mindestgröße der Detektorblendenöffnung kann man ansetzen

$$\gamma_R = \gamma_x + 2\gamma_m + \gamma_c(1 - R_x/R_z) \qquad (4)$$

Die Konstanten γ_x, γ_m, γ_c sind sämtlich vom Kristall und von der Größe der Strahlungsquelle, nicht aber vom Glanzwinkel θ abhängig; R_x ist der Abstand Strahlungsquelle - Kristall, R_z der Abstand Kristall - Detektor.

Beim ω-scan muß dagegen die Detektorblendenöffnung variabel sein. In diesem Fall kann man ansetzen

$$\gamma_R = \gamma_x + 2\gamma_\lambda(\theta) + \gamma_c(1 + R_x/R_z) \qquad (5)$$

Die Blendenöffnung kann natürlich größer als γ_R sein, jedoch ist damit eine Vergrößerung der Flankenstrecken (Konstante a in Gl. (3)) sowie eine Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses verbunden.

3. Arbeitsweise des automatischen Einkristall-Diffraktometers nach Hoppe

3.1. Aufbau

Das bei dieser Arbeit verwendete automatische Einkristall-Diffraktometer ist ein Erzeugnis der Firma Siemens nach einer Konzeption von Prof. Dr. W. Hoppe. Es besteht aus dem eigentlichen Diffraktometer, einem Röntgengerät Kristalloflex IV, einem Meßschrank, einem Steuerschrank sowie Geräten für Lochstreifenein und -ausgabe (Abb. 9).

Das Diffraktometer enthält die drei Teilkreise der Euler'schen Winkel θ, χ, ϕ sowie die drei Antriebsmotoren hierfür und den Detektor, der sich auf dem Teilkreis 2θ bewegt (Abb. 10). Dieser Teilkreis ist normalerweise an den θ-Kreis im Verhältnis 2:1 gekoppelt, läßt sich jedoch zur Durchführung eines ω-scan auch magnetisch entkuppeln. Ferner sind im Diffraktometer die Digitizer-Trommeln für die drei Euler'schen Winkel untergebracht, die eine Überprüfung der Winkeleinstellung erlauben (siehe Abschnitt 3.2.). Am Diffraktometer ist die Röntgenröhre mit Blendensystem sowie eine Filtervorrichtung zum Vorschalten von verschiedenen Schwächungsfiltern angebracht. Vor dem Detektor befinden sich durch Magnete betätigte Halbblenden, die es gestatten, den gebeugten Röntgenstrahl in horizontaler bzw.

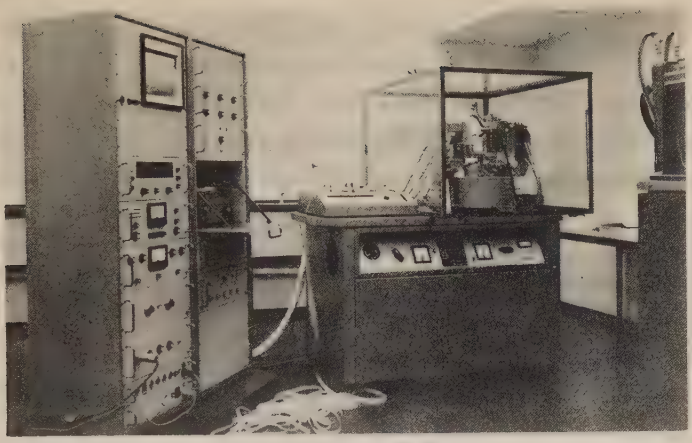

Abb. 9: Automatisches Einkristall-Diffraktometer

Links Meß- und Steuerschrank, rechts Röntgengenerator Kristalloflex IV, Diffraktometer und Lochstreifenleser

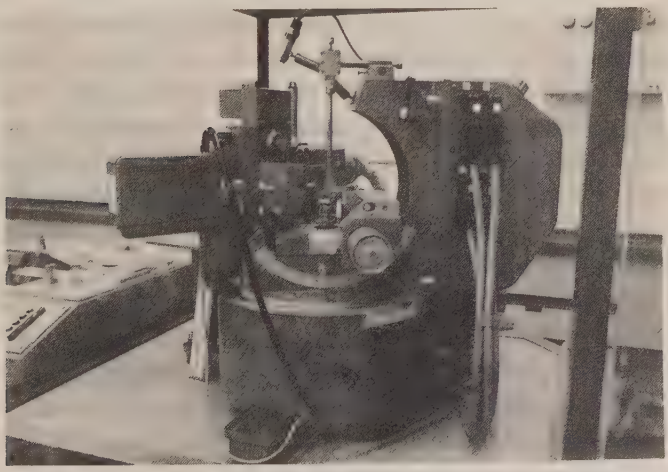

Abb. 10: Diffraktometer mit Röntgenröhre und Detektor

vertikaler Richtung halb abzudecken. Diese Blenden sind für die Justierung eines Kristalls von Wichtigkeit (siehe Abschnitt 3.3.). Ferner ist eine Blendenhalterung zur Verwendung verschiedener Detektorblenden vorhanden.

Der Meßschrank enthält ein Hochspannungsgerät zur Erzeugung der Detektorhochspannung, einen Linearverstärker und einen Diskriminator für die Detektorimpulse, einen Mittelwertmesser, einen Impulszähler und eine 10 kHz-Uhr sowie einen Kompensationsschreiber, der mit dem Mittelwertmesser gekoppelt ist.

Der Steuerschrank übernimmt die Funktion der Steuerung und Kontrolle der Anlage. Er enthält neben zwei Netzgeräten Einschübe für die Motorsteuerung, die Meßzeitermittlung sowie zur Steuerung der Ein- und Ausgabeeinheiten Lochstreifenleser und Lochstreifenstanzer. Diese Funktionen sollen im nächsten Abschnitt etwas ausführlicher dargelegt werden.

3.2. Elektronische Steuerung und Kontrolle

Prinzipiell ist die Funktion des automatischen Einkristall-Diffraktometers (im folgenden AED genannt) folgende: Vom Lochstreifenleser werden Ziffern und Zeichen von einem Eingabelochstreifen (ELS) gelesen, die Zeichen werden nach einer bestimmten Codierung in Befehle umgesetzt, diese Befehle werden ausgeführt, und die Ergebnisse werden als Ziffern oder Zeichen vom Lochstreifenstanzer in einen Ausgabelochstreifen (ALS) gestanzt, der dann im allgemeinen auf einem Rechner weiterverarbeitet wird. Grundsätzlich unterscheidet man vier verschiedene Befehlsgruppen:

1. Fahrstrecken
2. Kontrollen der Winkeleinstellung (Digitizer- bzw. Nullpunktkontrollen)
3. Intensitätsmessungen

(3a. Kontrollmessungen)

4. Durchkopieren

Der Punkt 3a unterscheidet sich nur durch Vorschalten der Halbblenden von Punkt 3 und stellt daher keine besondere Funktions-

gruppe dar.

Unter Fahrstrecken versteht man die Verstellungen der einzelnen Teilkreise, die den Kristall aus einer vorgegebenen Winkelstellung in eine andere (z.B. von einer Reflexionsstellung in die nächste) bringen, ohne daß dabei eine Intensitätsmessung vorgenommen wird. Für das Einlesen einer Fahrstrecke ist die Angabe des betreffenden Winkelkreises (θ, χ, ϕ) und der Richtung (+ oder -) sowie eine fünfstellige Zahl, welche die gewünschte Verstellung in 1/100 Grad angibt, notwendig. Um Zeit zu sparen, können auch mehrere Winkelkreise gleichzeitig angesprochen werden. Diese Funktion dient zum Einstellen des Kristalls und des Detektors auf eine bestimmte Reflexionsstellung, bei der die Intensitätsmessung beginnen soll. Die zweite Funktionsgruppe dient zur Bestimmung der Winkelstellung. Hierbei wird wieder ein Winkelkreis aufgerufen, ferner ein Zeichen für die Digitizerkontrolle sowie eine zweistellige Zahl, die die geforderte Winkelstellung in 1/100 Grad angibt, wobei die vollen Winkelgrade vernachlässigt werden. Jedem Teilkreis ist nun eine "Digitizertrommel" zugeordnet, welche auf ihrem Umfang 50 verschiedene siebenstellige Lochkombinationen enthält ($2^7 = 64$). Bei einer Digitizerkontrolle wird vor jeder der sieben Spalten ein Lämpchen eingeschaltet, die Hell/Dunkel-Information wird hinter der Trommel durch Fotodioden abgetastet und diese Binärdarstellung in Dezimalzahlen umgewandelt, die wiederum mit der eingegebenen zweistelligen Zahl modulo 50 verglichen werden. Ist diese Prüfung positiv, so erscheint das Zeichen † auf dem ALS; ist sie negativ, so sucht das Gerät die Umgebung mit ±20 Schritten auf Übereinstimmung ab. Findet es hierbei die verlangte Stellung, so arbeitet das Gerät weiter, ohne jedoch ein † auszudrucken. Ist die Suche erfolglos, so bleibt das Gerät stehen. Um auch die vollen Winkelgrade überprüfen zu können (die ja durch die Digitizerkontrolle nicht erfaßt werden), kann eine Nullpunktkontrolle einprogrammiert werden. Hierbei müssen vorher alle Fahrkreise die vermeintlichen Drehungen bis zum Nullpunkt zurückgefahren werden, und die Nullpunktkontrolle ist nur dann erfolgreich, wenn zusätzlich zur Einstellung der Digitizertrommel auch ein "Nullkontakt" anspricht.

Die Intensitätsmessung beginnt grundsätzlich mit einer "Meßzeitermittlung". Um nämlich Reflexe mit sehr unterschiedlichen Intensitäten möglichst rationell vermessen zu können, müssen unterschiedliche Meßzeiten und eventuell verschiedene Filter benutzt werden. Die Meßzeitermittlung wird folgendermaßen durchgeführt: Das Gerät stellt den größten Meßbereich ein und fragt über den Mittelwertmesser ab, ob ein (vom Experimentator wählbarer) Grenzwert überschritten wird. Ist dies nicht der Fall, so wird der Meßbereich solange erniedrigt, bis der Grenzwert überschritten wird. Jedem Meßbereich entspricht eine bestimmte Meßzeit/Schritt, mit der bei der eigentlichen Integration die Abtastung erfolgt. Wird beim größten Meßbereich bereits der Grenzwert überschritten, so wird eine darüberliegende Größe, die Auflösungsgrenze, abgefragt. Diese Größe gibt an, welche maximale Impulsrate der Detektor verarbeiten darf, ohne daß die Genauigkeit zu sehr leidet. Ist die Auflösungsgrenze höher als der Ausschlag des Mittelwertmessers, so wird mit dem größten Meßbereich, entsprechend der kleinsten Meßzeit/Schritt, gemessen. Tritt dagegen der umgekehrte Fall ein, so werden solange Schwächungsfilter vor den Primärstrahl geschaltet, bis die Anzeige des Mittelwertmessers die Auflösungsgrenze unterschreitet. Auf diese Weise können automatisch Reflexe mit sehr großen Intensitätsunterschieden individuell bearbeitet werden.

Für die eigentliche Intensitätsbestimmung kann zwischen vier Möglichkeiten gewählt werden. Die erste ist die Punktmessung. Bei dieser Methode wird bei stehendem Kristall und stehendem Zähler die Anzahl der in einer bestimmten Meßzeit einfallenden Impulse registriert und diese Zahl auf dem ALS ausgedruckt. Da bei dieser Meßmethode weder der Untergrund noch die Wellenlängendivergenz berücksichtigt wird, ist sie nicht sehr genau und wird daher nur für spezielle Zwecke angewandt werden. Die zweite Möglichkeit der Abtastung ist die Differenzfiltermethode, bei der der Reflex mit Filtern aus verschiedenem Material vermessen wird, wodurch eine bessere Monochromatisierung des Primärstrahls erreicht wird. Auch diese Methode wurde für die vorliegende Arbeit nicht verwendet. Die dritte Möglichkeit ist die Fünfwertmessung (Abb. 9a), bei der zweimal über den Reflex

integriert wird (Meßzeiten t_1+t_5 und t_3) sowie der Untergrund bei hohen θ-Winkeln (t_2) und niedrigen θ-Winkeln (t_4) vermessen wird. Bei einer bestimmten Meßzeit/Schritt dt sind die Meßzeiten dabei den einzugebenden Flankenstrecken proportional:

$$t_1=\Delta\theta_1\cdot dt,\quad t_2=t_3=t_4=\Delta\theta_2\cdot dt,\quad t_5=\Delta\theta_3\cdot dt$$

Dann bestimmt sich die resultierende Intensität des Reflexes aus den fünf Einzelintensitäten I_j, die den Meßzeiten t_j entsprechen, wie folgt (Abb. 11):

$$I = I_1 + I_3 + I_5 - I_2 - I_4 \qquad (6)$$

Der statistische Fehler von I beträgt dann (wegen $\Delta I_j = \sqrt{I_j}$)

$$\Delta I = \sqrt{I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5} \qquad (7)$$

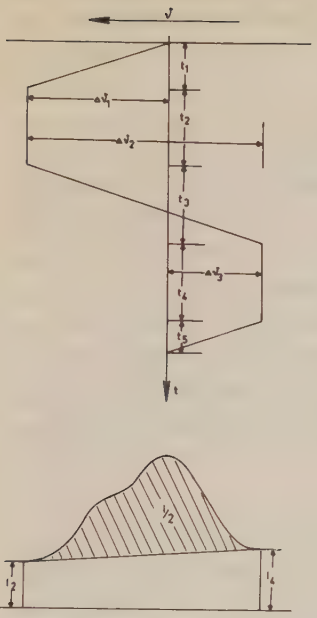

Abb. 11: Fünfwertmessung

Die Fünfwertmessung liefert daher bei Reflexen mit Intensitäten, die gut über dem Untergrund liegen, recht genaue Ergebnisse in einer vertretbaren Meßzeit. Auf dem ELS müssen nur die drei Flankenstrecken $\Delta\theta_1$, $\Delta\theta_2$ und $\Delta\theta_3$ eingegeben werden. Als vierte Meßmethode ist schließlich die differentielle Messung zu nennen, bei der ein Reflex in vorgebbarer Schrittweite abgetastet wird. Diese Methode in Zusammenhang mit einer Schlitzblende vor dem Detektorfenster ist wichtig für die Gitterkonstantenbestimmung.

Bei den Kontrollmessungen wird grundsätzlich dieselbe Meßmethode wie bei der einfachen Integration angewandt. Sie unterscheiden sich, wie schon erwähnt, nur durch Vorschalten von horizontalen und vertikalen Halbblenden von der einfachen Messung und sind für die Überprüfung der Kristalljustierung von Wichtigkeit (siehe Abschnitt 3.3.).

Schließlich sind zwei Befehlszeichen vorgesehen, die ein Durchkopieren von Informationen vom ELS auf den ALS erlauben, ohne daß diese Informationen weiter vom AED verarbeitet werden.

3.3. Hinweise zur praktischen Arbeit

Für die Arbeit am Diffraktometer hat es sich als praktisch erwiesen, vorher bereits orientierende Weissenberg-Aufnahmen anzufertigen. Dies hat verschiedene Vorteile: 1. Unregelmäßigkeiten im Kristallbau können bei einer Weissenberg-Aufnahme leicht, beim Diffraktometer praktisch überhaupt nicht festgestellt werden. 2. Bestimmung der Auslöschungsregeln und der Raumgruppe sind wesentlich leichter. 3. Es können bereits grobe Angaben über die Gitterkonstanten gemacht werden, was das Auffinden der ersten Reflexe auf dem Diffraktometer sehr erleichtert. 4. Der Kristall ist bereits ausreichend justiert, wenn er auf das AED gesetzt wird.

Sind diese Vorarbeiten getan, so wird der vorjustierte Kristall auf dem Diffraktometer zuerst mit Hilfe eines Justiermikroskops zentriert und die richtige Höhe eingestellt. Dann ermittelt man aus einer Weissenberg-Aufnahme den Glanzwinkel für einen starken Reflex der reziproken Achse, auf die $\phi = 0^{\circ}$ eingestellt werden soll (im allgemeinen die a^{*}-Achse). Diesen Wert für θ stellt man an der Eulerwiege ein und dreht ϕ, bis der Mittelwertmesser anspricht. Dann wird die ϕ-Skala bei dieser Stellung des Kristalls auf 0° gedreht. Die genaue Justierung des Kristalls wird mit den Halbblenden vorgenommen: Man sucht einen Reflex, bei dem die Drehachse einer Schaukel des Goniometerkopfes annähernd parallel zur χ-Achse steht, sucht den um $\phi = 180^{\circ}$ entfernten Reflex (bei c als Drehachse also die Reflexe hk0 und $\bar{h}\bar{k}0$) und verstellt die Schaukel solange, bis volle Intensität und die Intensität bei Vorschalten der horizontalen Halbblende bei beiden Reflexen gleich sind. Die Intensität mit horizontaler Halbblende muß nicht unbedingt die Hälfte der vollen Intensität betragen; es empfiehlt sich aber, den Kristall in der Höhe soweit zu verstellen, daß annähernd die Hälfte der Intensität abgedeckt wird. Ist der Kristall justiert, so müssen die genauen Gitterkonstanten bestimmt werden. Hierzu werden ausgewählte Reflexe,

möglichst mit hohen Glanzwinkeln, unter Verwendung einer Schlitzblende vor dem Detektorfenster differentiell abgetastet. Mit dieser Methode läßt sich, sofern der Kristall nicht zu groß und ausreichend justiert ist, eine hohe Genauigkeit in der Bestimmung der Gitterkonstanten erzielen. Diese Genauigkeit muß aber auch vorhanden sein, damit die Lage der Reflexmaxima auf dem ELS ausreichend bestimmt werden kann und nicht Teile der Reflexe bei der Integration abgeschnitten werden. Anschließend müssen noch mit der Rundblende die Flankenstrecken von Reflexen mit hohem und niedrigem θ bestimmt werden, um die Konstanten a und b der Gl. (3) festzulegen. Schließlich sollte zur Ermittlung der minimalen Detektorblendenöffnung (Gl. (5)) noch die Mosaikstruktur des Kristalls bestimmt werden. Man kann ungefähr die Größe $(\gamma_c+\gamma_m)$ erhalten, indem man mit einer Schlitzblende vor dem Detektor einen ω-scan durchführt; dabei muß zur Ausschaltung der Wellenlängendivergenz ein Reflex mit möglichst kleinem θ (kleiner 10^o) verwendet werden.

Die nun ermittelten Größen werden als Eingabe für das Programm AED5 (G. RUBAN, 1968) auf einem externen Rechner benutzt; die Ausgabe besteht dann aus einem ELS für das AED. Zweckmäßigerweise werden in dem ELS einige Halbblenden- und Nullpunktkontrollen sowie ein Referenzreflex mehrmals aufgerufen. Dieser Referenzreflex gestattet eine Überwachung der Konstanz der Primärintensität bzw. des Reflexionsvermögens des Kristalls. Der ELS sollte im allgemeinen für die Fünfwertmessung mit 2θ-scan ausgelegt sein; andere Meßmethoden sind nur für spezielle Anwendungen zu empfehlen. Eine maximale Meßzeit von 1,2 sec. pro Meßschritt ist für übliche Kristallgrößen (ca. 0,3 mm Kantenlänge) vollkommen ausreichend und gestattet, Intensitätsverhältnisse von etwa 1:50000 zu messen. Hierbei kommt man auf einen Durchsatz von 200 und mehr Reflexen pro Tag, so daß sich für mittlere Strukturen bis zu 10000 Reflexen recht annehmbare Zeiten für die Intensitätsbestimmung ergeben. Allerdings müssen diese Werte wegen unvermeidlicher Ausfallzeiten (Dejustierung des Kristalls, Schäden in der Elektronik) mindestens mit dem Faktor zwei multipliziert werden.

Als Ergebnis erhält man den ALS, der zweckmäßigerweise in einer Rechenmaschine weiterverarbeitet wird. Mit einem geeigneten Pro-

gramm (z.B. dem Programm ALS1 für die Siemens 2002-Rechenanlage (G. RUBAN, 1968)) können die Nettointensität und ihr Fehler bestimmt, Fehler in der Halbblendenkontrolle entdeckt und eine Skalierung der Reflexe über den Referenzreflex vorgenommen werden. Damit sind die Intensitäten der Reflexe soweit vorbereitet, daß sie für die eigentliche Strukturbestimmung über Patterson- und Fouriersynthesen oder mittels anderer Methoden dienen können.

4. Die Struktur von p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxid

4.1. Herstellung von Einkristallen

Das AED sollte durch Vermessen zweier verwandter Substanzen auf die erzielbare Genauigkeit, auf Arbeitsaufwand und erforderliche Meßzeit für eine Strukturermittlung geprüft werden. Als erste Testsubstanz war das p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxid, $Br\text{-}C_6H_4\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{P}\text{-}(C_6H_5)_2$, vorgesehen. Aus einer Mischung von vier Teilen Äthylalkohol und einem Teil Petroleumbenzin konnten Kristalle mit linealförmigem Habitus erhalten werden. Nach ersten orientierenden Weissenberg-Aufnahmen stellte sich heraus, daß die meisten Kristalle verzwillingt waren. Der monokline Winkel ist so ausgeprägt, daß bei Auftreten einer Verzwillingung entlang der [001]-Achse in den geraden Schichtlinien die Gitterpunkte der beiden Zwillinge aufeinanderfallen, in den ungeraden Schichtlinien also doppelt so viele reziproke Gitterpunkte auftreten wie in den geraden. Nach einigen vergeblichen Versuchen wurde jedoch ein unverzwillingter Kristall passender Größe gefunden. In Richtung der Linealachse wurde der Kristall so geteilt, daß ein etwa quadratischer Querschnitt entstand (Abb. 12). Der Kristall wurde so auf einen Glasfaden geklebt, daß die Linealachse (c-Achse) die Drehachse bildete.

4.2. Ermittlung der Raumgruppe und der Elementarzelle

Da bei höheren Schichtlinien auf den Weissenberg-Aufnahmen eine Durchstoßpunktverschiebung der c^*-Achse gegenüber der a^*-Achse auftrat, mußte die Substanz dem monoklinen Kristallsystem zu-

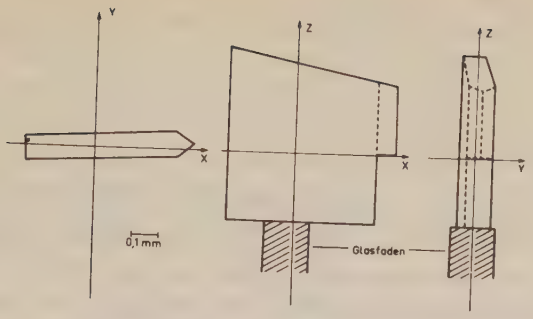

Abb. 12: Zur Intensitätsbestimmung verwendeter Einkristall von p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxid

gehörig sein. Aus den Weissenberg-Aufnahmen konnten ferner die Auslöschungsregeln h + 1 = 2n für alle Indexkombinationen h01 und k = 2n für alle 0k0 ermittelt werden, woraus sich als wahrscheinlichste Raumgruppe $P2_1/n$ mit den allgemeinen Punktlagen

x, y, z	1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z
$\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$	1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z

ergab.

Andere mögliche Raumgruppen wären $P2_1$ und Pn, wobei jeweils eine Auslöschungsregel durch bestimmte Ineinanderstellung von Gitterkomplexen hervorgerufen sein könnte. Die endgültige Entscheidung über die vorliegende Raumgruppe konnte daher erst nach der Berechnung der Pattersonsynthese getroffen werden.

Die endgültigen Gitterkonstanten wurden auf dem Diffraktometer ermittelt (siehe 3.3.), wobei sich herausstellte, daß der monokline Winkel nicht sehr genau zu bestimmen war, da er nicht in der ϕ-Ebene, sondern in der χ-Ebene lag. Bei der Drehung von χ wird jedoch ein Reflex nur sehr langsam durch die Datenkugel bewegt, so daß das Maximum bei dieser Abtastung sehr unscharf ist.

Die Zellkonstanten mit ihren Fehlern lauten:

$a = (16{,}933 \pm 0{,}008)$ Å $\quad\quad \alpha = 90^{\circ}$

$b = (14{,}912 \pm 0{,}008)$ Å $\quad\quad \beta = (95{,}30 \pm 0{,}06)^{\circ}$

$c = (6{,}257 \pm 0{,}003)$ Å $\quad\quad \gamma = 90^{\circ}$

Volumen $V = 1573{,}2$ Å^3

Molekulargewicht $M = 357{,}09$

Mit der Methode der Volumeninkremente (W. BILTZ, W. FISCHER, 1934) wurde ein Molekülvolumen von 381 Å^3 errechnet; daraus ergab sich die Anzahl der Moleküle/Elementarzelle zu $n = 4{,}13$. Mit $n = 4$ erhält man schließlich die Röntgendichte $D_{Rö} = 1{,}51$ g/cm^3. Sie steht in guter Übereinstimmung mit der nach der Schwebemethode experimentell ermittelten Dichte $D_{exp} = 1{,}50$ g/cm^3.

Um einen ELS herstellen zu können, mußten nun noch die Flankenstrecken für die Reflexabtastung (siehe 3.3.) bestimmt werden. Es ergaben sich als Mittelwerte die Konstanten $a_1 = 0{,}60^{\circ}$, $b_1 = 0{,}20^{\circ}$, $a_2 = 0{,}60^{\circ}$, $b_2 = 0{,}24^{\circ}$, wobei Index 1 die Flanken in negativer θ-Richtung, Index 2 die in positiver θ-Richtung darstellt. $b = b_1 + b_2 = 0{,}44^{\circ}$ steht etwa in Übereinstimmung mit dem Literaturwert $b = 0{,}43^{\circ}$ (L. E. ALEXANDER, G. S. SMITH, 1962).

4.3. Intensitätsbestimmung

Die Eingabe für das Programm AED5 (siehe 3.3.), das den ELS liefert, wurde so gestaltet, daß nach 10 Reflexmessungen eine Nullpunktkontrolle und eine Messung des Referenzreflexes durchgeführt wurden. Als Referenzreflex wurde 10 0 0 mit $\theta = 27{,}19^{\circ}$ gewählt. Nach jeweils 25 Reflexmessungen wurden Halbblendenkontrollen der Reflexe 10 0 0 und 0 4 0 eingeschaltet, um die Justierung des Kristalls überprüfen zu können. Bei der verwendeten nickelgefilterten Cu-K_α-Strahlung mit $\lambda = 1{,}5418$ Å konnten 3052 Reflexe mit Glanzwinkeln kleiner 71° erreicht werden. Der Reflex 1 1 0 konnte nicht erfaßt werden, da er mit $\theta = 3{,}93^{\circ}$ bereits im Bereich des Primärstrahlfängers lag. Die maximale Meßzeit betrug 1,2 sec./Meßschritt; bei Reflexen mit hohem θ und damit großen Flankenstrecken ergaben sich dadurch Meßzeiten bis zu 10 min./Reflex. Von den 3052 gemessenen Reflexen wurde etwa die Hälfte mit dieser längsten Meßzeit vermessen. Bei 225

Reflexen, das sind 7,3% der gemessenen Reflexe, war die resultierende Intensität kleiner als der Fehler σ oder gar negativ. Diese Reflexe wurden als nicht beobachtet eingestuft. Im Vergleich zu Filmaufnahmen, bei denen meist wesentlich weniger Reflexe registriert werden können, stellt diese geringe Größe ein recht gutes Ergebnis dar. Ebenso ist das Verhältnis der größten gemessenen Intensität zur kleinsten beobachteten Intensität bei Filmaufnahmen kaum über 10000:1; bei dieser Struktur betrug es 70000:1.

Leider machte sich im Laufe der Zeit eine Änderung des Reflexionsvermögens des Kristalls bemerkbar, die wahrscheinlich durch die hohe Röntgendosisleistung hervorgerufen wurde. Dadurch wurde die Intensität bei hohen θ-Winkeln schwächer; außerdem zeigten Abtastungen des Reflexprofils eine Verbreiterung desselben, besonders wiederum bei hohen θ-Winkeln. Zuletzt konnten Fehler in der Intensität bis zu 13% festgestellt werden, wodurch natürlich die Güte der Messung sehr litt. Da jedoch die Struktur des p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxids nur einen Strukturvorschlag liefern sollte, während die entsprechende Chlorverbindung die Lage der leichten Atome genauer zu bestimmen gestatten sollte (die Isotypie zwischen beiden Strukturen war zu diesem Zeitpunkt bereits bekannt), wurde auf ein nochmaliges Vermessen mit einem anderen Kristall verzichtet. Da mit der Intensitätsbestimmung der Reflexe dieser Struktur die Einarbeitung am AED verbunden war und außerdem erhebliche Mängel in der Elektronik des Gerätes auftauchten, dauerte die Vermessung der 3052 Reflexe einschließlich Gitterkonstantenbestimmung und anderer Vorarbeiten fast drei Monate. Immerhin ist diese Zeitspanne nicht größer als die Zeit, die man für die Sammlung und Auswertung einwandfreier Filmdaten benötigen müßte. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nur die Vorarbeiten einer erheblichen eigenen Arbeitsleistung bedürfen; die Intensitätsbestimmung geschieht ja automatisch, sie muß nur ständig überwacht werden.

Die Ausgabelochstreifen mit der Information von jeweils 600 - 700 Reflexen wurden mit dem Programm ALS1 (Siehe 3.3.) ausgewertet; es wurden die Reflexintensität nach Gl. (6) sowie deren Fehler σ bestimmt:

$$\sigma = I \cdot \sqrt{(\Delta I/I)^2 + k^2} \qquad (8)$$

wobei k einen konstanten relativen Fehler darstellt, der eine Abschätzung der Gerätegenauigkeit repräsentieren soll. Die Größe von k ist wählbar und wurde für diese Struktur wegen der oben erwähnten Intensitätsverluste, die sich im Verlauf der Messung herausstellten, auf 7% gesetzt. Alle Reflexe mit $\sigma/I < 1$ wurden als beobachtet eingestuft; Reflexe mit $\sigma/I > 1$ oder mit negativer Intensität (hiervon gab es nur sehr wenige, deren negativer Intensitätswert nur in 22 Fällen den Wert $-\sigma$ unterschritt) wurden als unbeobachtet deklariert und ihnen als Intensität der Wert der Beobachtungsgrenze σ zugewiesen.

Das Programm ALS1 lieferte schließlich Lochkarten, die als Eingabe für die Rechnungen mit dem Programmsystem X-RAY 63 dienten. Die folgende Strukturermittlung und -verfeinerung wurden mit diesem Programmsystem durchgeführt. Die Berechnung der Patterson-Synthese und die Durchführung einer Absorptionskorrektur, die jedoch erst bei den letzten Verfeinerungsschritten angewandt wurde, da sie für die Ermittlung des Strukturvorschlags unerheblich ist, sind mit anderen Programmen berechnet worden.

4.4. Strukturermittlung

Als erster Schritt zur Strukturermittlung wurde mit einem institutseigenen Programm PATT (P. LUGER, 1968) eine dreidimensionale Pattersonsynthese berechnet, die ein Faltungsquadrat der Elektronendichtefunktion

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_M F(\vec{m}) \cdot e^{-2\pi i \vec{m} \cdot \vec{r}} d^3m \qquad (9)$$

darstellt. Dabei ist $\vec{m}$ ein Punkt im reziproken Raum M, $\vec{r}$ ein Punkt im direkten Kristallraum V (in fraktionellen Koordinaten), und $F(\vec{m})$ der (im allgemeinen komplexe) Strukturfaktor im Punkt $\vec{m}$, der wiederum eine Fouriertransformation der Elektronenverteilung darstellt:

$$F(\vec{m}) = V \int_V \rho(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i \vec{m} \cdot \vec{r}} d^3r = \sum_{j=1}^{N} f_j \cdot t_j \cdot e^{2\pi i \vec{m} \cdot \vec{r}_j} \qquad (10)$$

wobei

$$f_j = V \int_V \rho_j(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i \vec{m} \cdot \vec{r}} d^3r \qquad (11)$$

die Darstellung der Elektronendichtefunktion für das Atom j (Atomformfaktor) und t_j eine die Temperaturbewegung des Atoms beschreibende Größe (siehe 4.5.) ist.

Wegen der diskreten Intensitätsverteilung im reziproken Raum kann (9) auch als Summe geschrieben werden:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} F_{\vec{m}} \cdot e^{-2\pi i \vec{m} \cdot \vec{r}} \qquad (12)$$

Der Strukturfaktor $F_{\vec{m}}$ ist die experimentelle Größe, die man durch Messung der Intensität $I_{\vec{m}}$ erhält:

$$|F_{\vec{m}}| = \sqrt{I_{\vec{m}}/LP} \cdot c \qquad (13)$$

mit der Lorentz- und Polarisationskorrektur LP, die für die Eulerwiegengeometrie die Form

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \qquad (14)$$

besitzt, sowie dem Absolutierungsfaktor c. Es kann aus der Intensität jedoch nur der Betrag, nicht die Phase von $F_{\vec{m}}$ bestimmt werden. Die Faltung der Elektronendichtefunktion mit sich selbst

$$P(\vec{u}) = \rho(\vec{r})^{*2} = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}-\vec{u}) \cdot d^3r \qquad (15)$$

bewirkt nun, daß in der Pattersonfunktion $P(\vec{u})$ das Quadrat des Betrages von $F_{\vec{m}}$ als Fourierkoeffizient auftaucht:

$$P(\vec{u}) = \sum_{\vec{m}=-\infty}^{+\infty} |F_{\vec{m}}|^2 \cdot e^{B \cdot \sin^2\theta/\lambda^2} \cdot \cos 2\pi \vec{m} \cdot \vec{u} \qquad (16)$$

Die Vektoren der Maxima der Funktion $P(\vec{u})$ zum Nullpunkt geben dann Größe und Richtung der Abstände zwischen den einzelnen Atomen an, aus denen auf die Atomlagen selbst geschlossen werden kann. B ist eine willkürlich angenommene Rechentemperatur, die die Maxima der Funktion $P(\vec{u})$ "anschärft" und daher besser hervortreten läßt.

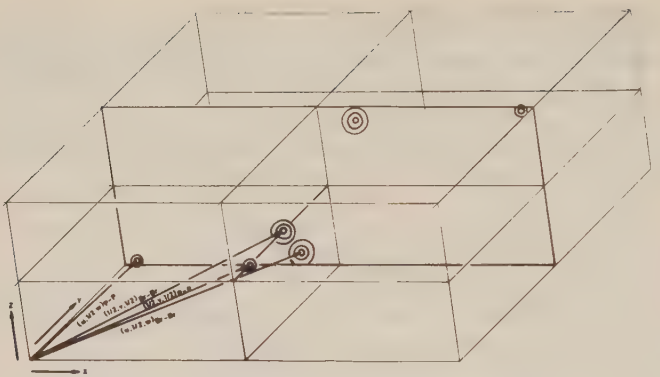

Abb. 13: Harker-Maxima der Schweratome

In der wahrscheinlichsten Raumgruppe $P2_1/n$ müssen durch Kombination der Punktlagen x, y, z und 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z die "Harkerlinie" 1/2, v, 1/2 und durch Kombination der Lagen x, y, z und 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z der "Harkerschnitt" u, 1/2, w auftreten (D. HARKER, 1936), aus denen man die y- bzw. x- und z-Koordinaten entnehmen kann (Abb. 13). Durch die Zentrosymmetrie müssen zusätzlich noch die allgemeinen Pattersonlagen $\vec{u}_{Br\text{-}Br} = 2\vec{r}_{Br}$ bzw. $\vec{u}_{P\text{-}P} = 2\vec{r}_P$ auftreten; tatsächlich wurden in diesen Punkten Maxima gefunden, die etwa die halbe Intensität der Harkermaxima besaßen, wie es die Symmetriebeziehungen fordern, wodurch die Annahme der Raumgruppe $P2_1/n$ nunmehr zur Gewißheit wurde.

Die weiteren Rechnungen wurden an einer Großrechenanlage IBM 7094 in Darmstadt mit dem Programmsystem X-RAY 63 (X-RAY 63-Handbuch, 1965) durchgeführt. Zuerst wurden die Schweratom-Koordinaten einer Verfeinerung unterworfen (Programme DATRDN und FOUREF), wobei neben der Verbesserung der Lageparameter noch ein Zuverlässigkeitsindex

$$R = \frac{\sum_m ||F_o| - |F_c||}{\sum_m |F_o|} \qquad (17)$$

der den Grad der Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Modell (berechnete Strukturfaktoren F_c) und den Meßwerten (aus den Intensitäten gewonnene F_o) angibt, sowie ein Skalierungsfaktor

$$c = \frac{\sum_m |F_c|}{\sum_m |F_o|} \qquad (18)$$

zur Absolutierung der relativ gemessenen Intensitäten bestimmt. Bei dieser ersten Rückrechnung mit den Schweratomparametern war R = 48%.

Anschließend wurde eine Fouriersynthese gerechnet (FOURR) und schließlich mit dem Programm PEKPIK die Lage der 25 höchsten Maxima durch parabolische Angleichung bestimmt. Neben den beiden Maxima für die eingegebenen Atome Br und P traten 19 Maxima mit Elektronendichten zwischen 7,9 und 5,2 e/Å^3 auf, die den 19 leichteren Atomen Sauerstoff und Kohlenstoff zugeordnet werden konnten. Die restlichen vier Elektronendichtemaxima besaßen nur Dichten von weniger als 2,4 e/Å^3 und waren damit eindeutig "Geistern" in der Fouriersynthese zuzuordnen, die ja bei so geringer Übereinstimmung zwischen Eingabedaten und realer Struktur auch durchaus zu erwarten sind. Da die Abstände zwischen den ermittelten Elektronendichtemaxima etwa die für die Bindungslängen zwischen den Leichtatomen erwarteten Werte zeigten und in der Fouriersynthese die Molekülgestalt deutlich zu erkennen war, war damit der Strukturvorschlag für p-Brom-phenyldiphenylphosphin-oxid gegeben. Die weitere Arbeit bestand nun in der Verbesserung der Koordinaten und der Temperaturparameter.

4.5. Verfeinerung der Parameter

Als erster Schritt zu einer Verbesserung der Lagekoordinaten wurden alle 21 Atome einer Fourierverfeinerung unterworfen, die einen R-Wert von 33% erbrachte. Hierbei wurde ein konstanter allgemeiner isotroper Temperaturfaktor B = 3,0 Å^2 verwendet. Jetzt erschienen die Parameter gut genug für eine vorsichtige Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, bei der die Parameter so verändert werden, daß die Bedingung

$$\sum_{m} w \cdot ||F_o| - |F_c|| = \text{Minimum} \qquad (19)$$

erfüllt wird, wobei zuerst das Gewicht w ≡ 1 benutzt wurde (G. H. STOUT, L. E. JENSEN, 1968). Es wurden zunächst nur die Temperaturfaktoren für jedes einzelne Atom individuell isotrop variiert:

$$t_j = e^{-B_j \cdot \sin^2\theta/\lambda^2} \qquad (20)$$

in Gl. (10). Anschließend wurden die Lagekoordinaten der einzelnen Atome sowie die nachstehend beschriebenen Skalierungsfaktoren verfeinert (Programm ORFLS des X-RAY 63). Es wurden individuelle Skalierungsfaktoren für jeweils einen kompletten Ausgabelochstreifen bei der Reflexvermessung eingeführt, um die für die verschiedenen Lochstreifen unterschiedlichen Intensitäten des Referenzreflexes einander anzugleichen; im Verlauf der Verfeinerung zeigte sich, daß zwischen den einzelnen Faktoren nur Abweichungen bis zu höchstens 2% auftraten. Eine Ausnahme bildete hierbei der zuletzt vermessene ALS, dessen Reflexintensitäten durch die Veränderung des Kristalls im Verlauf der Messung wohl schon wesentlich beeinflußt wurden (siehe 4.3.) und dessen Skalierungsfaktor 8% über dem Mittelwert der anderen Faktoren lag. Im letzten Stadium der isotropen Verfeinerung wurden alle Parameter (Lagekoordinaten, individuelle Schwingungsparameter und Skalierungsfaktoren) gleichzeitig variiert. Es wurde ein R-Wert von 21,6% erreicht.

Der Mittelwert der Standardabweichungen der C - C-Ringbindungen, der ein fast noch wichtigeres Indiz für die Güte einer Strukturaufklärung darstellt als der Zuverlässigkeitsindex, stellte sich auf 0,028 Å. Dieses Ergebnis erscheint nicht als sehr gut; es ist jedoch zu diesem Zeitpunkt weder die starke Anisotropie des schwersten Atoms, des Broms, berücksichtigt noch eine Absorptionskorrektur durchgeführt worden.

Die anschließende Einführung von individuellen anisotropen Temperaturfaktoren

$$t_j = e^{-(\beta_j^{11}h^2+\beta_j^{22}k^2+\beta_j^{33}l^2+2\beta_j^{12}hk+2\beta_j^{13}hl+2\beta_j^{23}kl)} \qquad (21)$$

und deren Verfeinerung sowie eine nochmalige Koordinatenverbesserung führten zu einem Zuverlässigkeitsindex von 14,5% und erbrachten eine mittlere Standardabweichung der C - C-Bindungslängen von 0,02 Å.

Erst jetzt wurden die Reflexintensitäten mit einer Absorptionskorrektur versehen. Das Absorptionsprogramm INCOR des X-RAY 63-Systems hatte sich nämlich für die Verbesserung von Intensitäten, die auf einer Eulerwiege gemessen waren, als unbrauchbar erwiesen. So wurden zwei Unterprogramme für die Berechnung der Transmissionskoeffizienten von C. W. BURNHAM, die in FORTRAN II und der IBM-Maschinensprache FAP vorlagen, in die Programmiersprache FORTRAN IV umgesetzt und auf die Rechenanlage ICT 1909 umgestellt. Ein Hauptprogramm ABSCOR, daß auf die Gegebenheiten der Eulerwiege zugeschnitten war und die beiden Unterprogramme aufrief, wurde neu geschrieben. Dabei wurden die Reflexinformationen wahlweise von Karten oder von Magnetband gelesen; die korrigierten Intensitätswerte wurden auf Karten mit dem Format der X-RAY-Eingabekarten ausgegeben (Programmbeschreibung siehe Anhang 10.10.). Durch die relativ großen Abmessungen des Kristalls (siehe Abb. 12) und mit einem Absorptionskoeffizienten $\mu = 46\ cm^{-1}$ war der Einfluß der Absorption beträchtlich; es traten Unterschiede zwischen den Transmissionskoeffizienten verschiedener Reflexe bis zum Faktor vier auf. Dies machte sich bemerkbar in einem großen Einfluß auf die Güte der Strukturaufklärung. Bei Anwendung der Absorptionskorrektur sank der Zuverlässigkeitsindex von 14,5 auf 8,8% nach einer Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Skalierungsfaktoren, der Orts- und der anisotropen Temperaturparameter. Auch die mittlere Standardabweichung der aromatischen Kohlenstoff - Kohlenstoff-Bindungen reduzierte sich beträchtlich auf 0,014 Å.

In der mit den neuen Parametern gerechneten Differenzsynthese

$$D(\vec{r}) = \rho_o(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r}) = \sum_{\vec{m}} (F_o - F_c)_{\vec{m}} \cdot e^{-2\pi i \vec{m}\cdot\vec{r}} \qquad (22)$$

bei der $\rho_o(r)$ die aus den Meßwerten und $\rho_c(r)$ die aus dem theoretischen Modell hervorgehenden Elektronendichten beschreibt, waren - trotz der Gegenwart eines Schweratoms mit der Ordnungszahl 35 und eines zweiten mit der Ordnungszahl 15 - alle 14 Wasserstofflagen einwandfrei zu lokalisieren.

Diese Wasserstofflagen wurden, mit einem isotropen Temperaturfaktor B = 5,0 Å versehen, als feste Atomverteilung in eine F_c-Berechnung eingegeben (Programm FC) und die Schweratome Br, P, O und C unter Verwendung dieser festen H-Atomverteilung variiert. Schließlich wurde noch das umgekehrte Verfahren angewandt, d.h. die Schweratome wurden konstant gehalten und die Wasserstoffatome mit isotropen, aber individuellen Temperaturfaktoren verfeinert. Als letztes wurden diese eben erwähnten Zyklen noch einmal gerechnet, jedoch unter Verwendung eines Bewichtungsschemas $w = 1/\sigma_F^2$ in Gl. (19), wobei σ_F der relative Fehler der F_o-Werte ist (siehe 4.3.). Die Parameter veränderten sich nur wenig, aber die Standardabweichungen für die C - C-Bindungslängen stellten sich schließlich auf 0,010 Å. Der Zuverlässigkeitsindex für dieses letzte Ergebnis der Verfeinerung betrug 6,6%. Die Tabellen mit den Atomparametern, den Bindungslängen und -winkeln, den intermolekularen Abständen sowie den Reflexinformationen sind im Anhang I unter 9.1. und 9.3. bis 9.6. aufgeführt. Eine Diskussion der Ergebnisse wird zusammen mit den Ergebnissen des p-Chlorphenyl-diphenylphosphin-oxids in Abschnitt 6. durchgeführt.

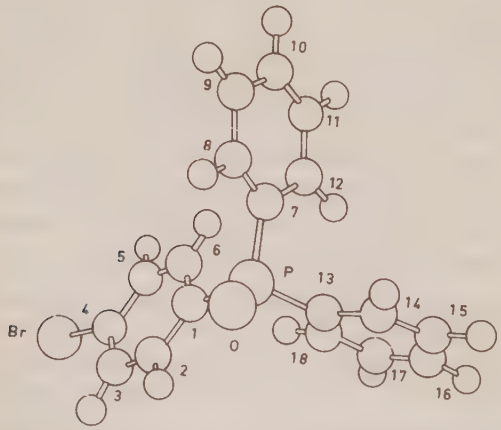

Abb. 14: Darstellung des Moleküls
Die Zahlen geben die Nummern der entsprechenden Kohlenstoff- und Wasserstoffatome an.

Eine anschauliche Darstellung des Moleküls ist in Abb. 14 gegeben. Die Fouriersynthese der Elementarzelle ähnelt der der zweiten untersuchten Verbindung sehr stark; es sei deshalb auf die Abb. 16 verwiesen.

5. Die Struktur von p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxid

5.1. Herstellung von Einkristallen

Die Neigung zur Verzwillingung der Kristalle war bei dieser Substanz nicht so groß wie bei der Bromverbindung. Es konnten jedoch auch keine so großen Kristalle erhalten werden. Um den monoklinen Winkel besser bestimmen zu können, wurde ein Stück eines linealförmigen Kristalls mit etwa quadratischem Querschnitt abgeschnitten und so auf einen Glasfaden geklebt, daß die b-Achse mit der ϕ-Drehachse des Goniometers (z-Richtung in Abb. 15) zusammenfiel.

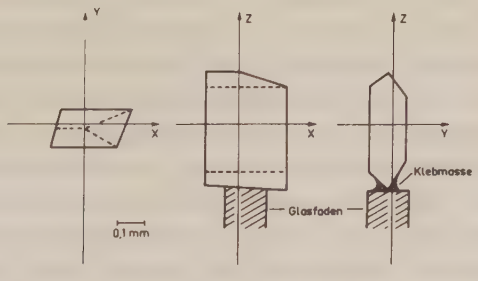

Abb. 15: Zur Intensitätsbestimmung verwendeter Einkristall von p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxid

5.2. Ermittlung der Raumgruppe und der Elementarzelle

Schon die Ähnlichkeit in der äußeren Gestalt der Kristalle der Brom- und der Chlorverbindung ließ eine Isotypie beider Strukturen wahrscheinlich erscheinen. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen zeigten dann auch eine annähernde Übereinstimmung in den Elementarzellabmessungen; auch die Auslöschungen waren dieselben wie bei der Bromverbindung, so daß auch hier die wahrscheinliche Raumgruppe $P2_1/n$ vorerst angenommen werden konnte.

Die genaue Gitterkonstantenbestimmung auf dem AED lieferte folgende Werte:

$$a = (16{,}959 \pm 0{,}008)\ \text{Å} \qquad \alpha = 90^{\circ}$$
$$b = (14{,}865 \pm 0{,}008)\ \text{Å} \qquad \beta = (96{,}47 \pm 0{,}03)^{\circ}$$
$$c = (\ 6{,}223 \pm 0{,}003)\ \text{Å} \qquad \gamma = 90^{\circ}$$

Volumen	V	= 1558,7 Å^3
Molekulargewicht	M	= 312,631
Röntgendichte	$D_{Rö}$	= 1,33 g/cm^3
Experimentelle Dichte	D_{exp}	= 1,34 g/cm^3
Mol./Elementarzelle	n	= 4

5.3. Intensitätsbestimmung

Schon bei der Aufgabenstellung für diese Arbeit war die genaue Strukturbestimmung des p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxids als das eigentliche Ziel herausgestellt worden, da das Vorhandensein eines Chloratoms mit Z = 17 die Genauigkeit der übrigen Atomparameter mit Sicherheit weniger beeinflussen würde als das eines Bromatoms mit Z = 35. Die Bromverbindung war vorgeschaltet worden, um einmal Erfahrungen mit dem AED sammeln zu können, bevor die genaue Vermessung der Chlorsubstanz beginnen würde; andererseits sollte diese Struktur eine sichere Phasenbestimmung mit der Schweratommethode ermöglichen, was ja bei der Chlorverbindung wegen des relativ geringen Übergewichtes von Chlor und Phosphor nicht selbstverständlich ist. Die Regel von SIM (G. A. SIM, 1961) besagt nämlich, daß eine sichere Phasenbestimmung mit der Schweratommethode nur für Strukturen mit $\Sigma f_s^2 > \Sigma f_l^2$ möglich ist, wobei f_s die Formfaktoren der aus der Pattersonsynthese bekannten Schweratome, f_l die der zu ermittelnden Leichtatome beschreiben. Bei der Bromsubstanz ist $\Sigma f_s^2 = 1450$, $\Sigma f_l^2 = 726$, während bei der Chlorsubstanz die Verhältnisse sehr ungünstig liegen: $\Sigma f_s^2 = 514$, $\Sigma f_l^2 = 726$.

Es zeigte sich im Verlauf der Intensitätsmessungen, daß dieses Vorgehen zumindest in Bezug auf die experimentellen Erfahrungen am AED durchaus begründet war. Der Kristall der Chlorverbindung

zeigte nämlich, da er nur relativ kurze Zeit zur eigentlichen Intensitätsbestimmung den Röntgenstrahlen ausgesetzt war, keinerlei Änderung von Intensität und Reflexform des Referenzreflexes, wie es bei dem Kristall des p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxids der Fall war (siehe 4.3.). Daher konnten zeitliche Intensitätsänderungen größeren Ausmaßes ausgeschlossen werden, und dem Programm zur ALS-Auswertung wurde deshalb zusätzlich zum statistischen Fehler ein konstanter Fehler von nur 3% eingegeben. Um die Meßfehler weiter zu verkleinern, wurde der Kristall nicht nur einmal vermessen, sondern es wurde nach Abschluß der ersten Messung die ϕ-Skala um 180° gedreht und der Kristall nochmals durchgemessen, wobei anstelle der Reflexe hkl nunmehr die Reflexe $\bar{h}k\bar{l}$ in Reflexionsstellung gelangten. Da die Intensitäten dieser Reflexpaare in der Raumgruppe $P2_1/n$ die gleichen sein und außerdem keine Unterschiede in der Absorption auftreten sollten, konnten die so gemessenen Reflexintensitäten eines jeden Paares direkt miteinander verglichen werden. Für diesen Vergleich wurde ein Programm CORREL in FORTRAN IV erstellt, das für jedes Reflexpaar Mittelwerte der Intensität und des Fehlers σ bildete. Anschließend wurde die Abweichung der einzelnen Intensitäten vom Intensitätsmittelwert mit dem Mittelwert von σ ($= \sigma_M$) verglichen. War diese Abweichung kleiner als σ_M, so wurde σ_M als Standardabweichung auf das Ergebnismagnetband geschrieben; war sie größer als σ_M, so wurde $|I_1 - I_M| = |I_2 - I_M|$ als Standardabweichung der Intensität verwendet. Dieser Test, bei dem auch systematische Fehler wie z.B. Einfluß durch die Verklebung der Kristalle mit dem Glasfaden erfaßt werden konnten, hatte ein recht gutes Ergebnis zur Folge: Für 2019 der 2973 doppelt gemessenen Reflexe galt $|I_1 - I_M| < \sigma_M$, bei 623 Reflexen war $\sigma_M \leq |I_1 - I_M| \leq 2\sigma_M$, und nur bei 331 Reflexen meist mittlerer Intensität war $|I_1 - I_M| > 2\sigma_M$.

Die Ergebnisse des Programms CORREL wurden auf ein Magnetband geschrieben, das vom Absorptionsprogramm ABSCOR als Eingabemedium angesprochen wurde. Das Absorptionsprogramm lieferte schließlich Lochkarten für die weiteren Rechnungen mit dem Programmsystem X-RAY 63. Auch bei dieser Substanz wurden die Korrelations- und die Absorptionskorrektur erst im letzten Stadium der

Verfeinerung angewandt (siehe 5.4.). Die Intensitätsermittlung für den ersten Satz der 2973 Reflexe nahm wegen der genauen Gitterkonstantenbestimmung und der Erstellung der ELS noch etwa sechs Wochen in Anspruch; bei der Intensitätsbestimmung der $\bar{h}k\bar{l}$-Reflexe konnten bei der gewählten Orientierung des Kristalls dieselben ELS verwendet werden, nur der Kristall wurde um 180° gegenüber der ϕ-Skala gedreht. Dadurch war eine sehr schnelle und zügige Messung möglich, und für die etwa 3000 Reflexintensitäten wurden nur noch drei Wochen benötigt.

Ein so schnelles Vermessen einer Struktur dieser Größe ist mit den herkömmlichen Filmverfahren wohl kaum möglich; nur durch die Verwendung von automatischen Filmabtastgeräten ließe sich unter Umständen eine solche Schnelligkeit erreichen, wobei jedoch die Genauigkeit, die ja bei den AED-Messungen schon durch die Ergebnisse des Korrelationsprogramms dokumentiert ist, wegen der unvermeidlichen zusätzlichen Fehlerquellen, die in 2.1. erwähnt wurden, beim Filmverfahren nicht zu erreichen sein dürfte.

Auch beim p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxid wurden Reflexe mit $\sigma > I$ als unbeobachtet eingestuft und mit der Intensität σ versehen, die der Beobachtungsgrenze entsprach. Wegen der geringen Größe des Kristalls und des damit verbundenen geringeren Reflexionsvermögens war ihre Anzahl höher als beim p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxid; sie betrug 469 oder 16%. Das Verhältnis des stärksten zum schwächsten beobachteten Reflex war 108808:2,48 (oder 44000:1) und damit zwar etwas kleiner als bei der Brom-Verbindung, aber immer noch wesentlich besser als bei Filmaufnahmen.

5.4. Verfeinerung

Wegen der Isotypie zur Bromverbindung entfiel beim p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxid die Notwendigkeit zur Ermittlung eines Strukturvorschlages. Vielmehr wurden die aus der Fourier-Verfeinerung des p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxids erhalteten Atomparameter mit einem universellen isotropen Temperaturfaktor $B = 3{,}0$ Å^2 in eine Fourier-Verfeinerung mit den Intensitätsdaten der Chlorsubstanz eingegeben und daraus die groben Atomlagen der Chlorverbindung ermittelt, die nur wenig (bis zu 0,25 Å) von den Lagen in der Bromverbindung abwichen. Nach diesem ersten Schritt

betrug der R-Wert 31%. Eine anschließende Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren erbrachte einen Zuverlässigkeitsindex von 15,2% und eine mittlere Standardabweichung der C - C-Ringbindungslängen von 0,015 Å. Schließlich wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt und diese der Least-Squares-Verfeinerung unterworfen; der R-Wert stellte sich auf 8,6%. Eine Verfeinerung der Lagekoordinaten und der fünf Skalierungsfaktoren (je einer für die Schichtlinien 0, 1-3, 4-6, 7-10, 11-18 der b-Achse entsprechend den fünf Ausgabelochstreifen) ergab keine wesentliche Verbesserung des R-Wertes mehr, ließ jedoch die mittlere Standardabweichung der C - C-Bindungslängen auf 0,008 Å sinken. In der mit diesen Parametern gerechneten Fourierdifferenzsynthese waren zweifelsfrei 12 der 14 Wasserstoffatome des Moleküls zu erkennen mit Elektronendichten zwischen 0,3 und 0,6 $e/Å^3$. Die Lagekoordinaten wurden mit dem Programm PEKPIK durch parabolische Angleichung bestimmt und in eine Kleinste-Quadrate-Verfeinerung eingegeben, wobei für jedes H-Atom ein individueller isotroper Temperaturfaktor berechnet wurde. Der Zuverlässigkeitsindex sank durch die Einführung der 12 Wasserstoffatome auf 7,7%.

Erst an dieser Stelle wurden die korrelierten Daten, die außerdem einer Absorptionskorrektur unterzogen worden waren, zur weiteren Verfeinerung herangezogen. Bis zu diesem Stadium war nur der erste Satz von Intensitätsmessungen verwendet worden. Die Diskrepanz zur Bromverbindung, bei der ja die anisotrope Verfeinerung ohne Absorptionskorrektur nur bis zu einem R-Wert von 14,5% führte, ist zum einen auf die grundsätzlich schlechtere Intensitätsbestimmung zurückzuführen; der wesentlichste Grund liegt jedoch in den Abmessungen der verwendeten Kristalle sowie im linearen Absorptionskoeffizienten begründet, der bei der Chlorverbindung nur 30,6 cm^{-1} beträgt gegenüber 46,3 cm^{-1} bei der Bromverbindung. Die Absorptionskorrektur erbrachte ja beim Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxid Unterschiede in der Transmission bis zum Faktor 4, während bei der Chlorverbindung maximal ein Unterschied von 1,5:1 auftrat. Infolgedessen war der Einfluß der Absorption auf die Güte der Struktur geringer, jedoch wurde, zusammen mit der Korrelation der beiden Reflexsätze, eine Verminderung des R-Wertes um 1,3% erreicht, und in der Differenz-

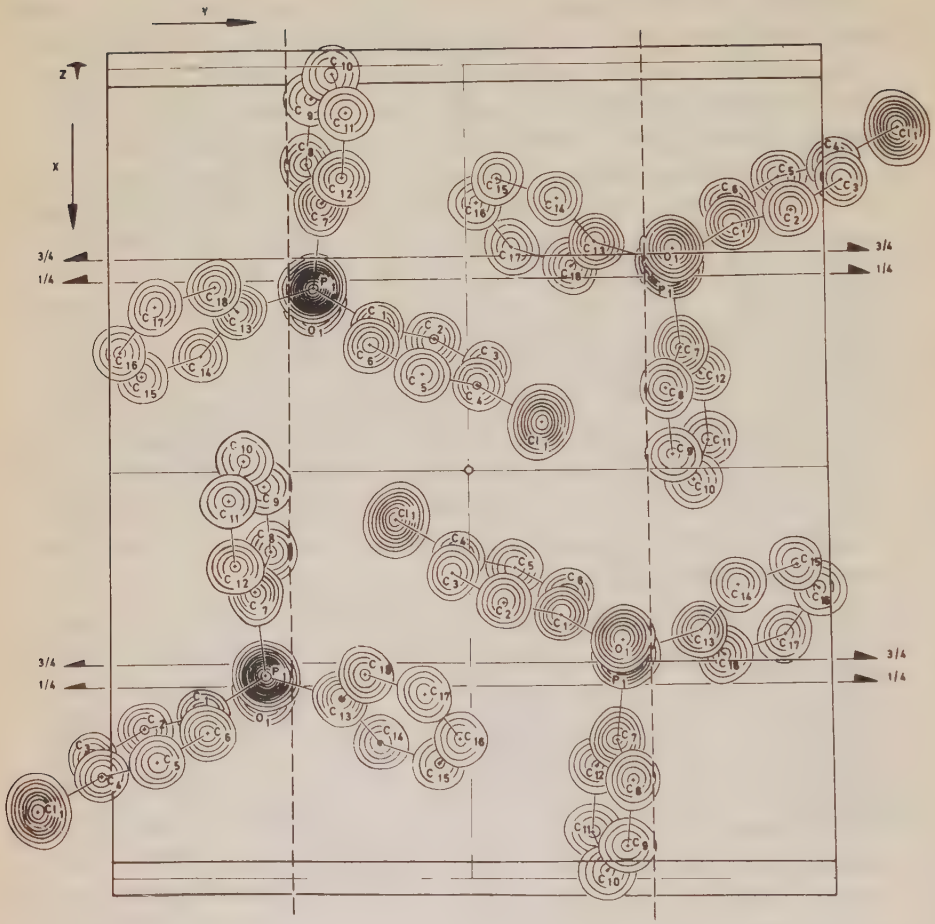

Abb. 16: Fouriersynthese von p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxid
——— zweizählige Schraubenachse in z = 1/4 und z = 3/4
- - - - n-Gleitspiegelebene in y = 1/4 und y = 3/4
Elektronendichte ab 2 e/Å^3 in Schritten von 1 e/Å^3
(C und O) bzw. 2 e/Å^3 (P und Cl)

synthese konnten die restlichen beiden Wasserstoffatome nachgewiesen werden. Abwechselnde Verfeinerung der Schweratom- und der Wasserstoffparameter führte schließlich zum endgültigen Zuverlässigkeitsindex R = 4,7% und einem mittleren Fehler der Kohlenstoffringbindungen von 0,004 Å. Diese Werte liegen schon an der unteren Grenze der sinnvollen Verfeinerung, da sich hier schon Ungenauigkeiten des theoretischen Modells in Bezug auf die Atomschwingungen und die Bindungsverhältnisse bemerkbar machen (siehe hierzu auch die Diskussion der Ergebnisse in 6.).

Die zu dem erwähnten Zuverlässigkeitsindex gehörenden Atomparameter, Bindungslängen, Bindungswinkel, intermolekularen Abstände und beobachteten und berechneten Strukturamplituden sind in Anhang I in den Tabellen 9.2. bis 9.6. den entsprechenden Tabellen für die Bromverbindung gegenübergestellt. Abb. 16 zeigt eine Fouriersynthese der Elementarzelle; eine Abbildung des Moleküls erübrigt sich, da beide Strukturen bis auf den Kohlenstoff - Halogen-Abstand in Ring I im Rahmen der Konstruktionsgenauigkeit identisch erscheinen.

6. Diskussion der Ergebnisse beider Strukturen

Bevor beide Strukturen in Bezug auf ihre Konstitution miteinander verglichen werden, ist eine Diskussion der Ergebnisse in Verbindung mit den Reflexintensitäten, wie sie das automatische Einkristall-Diffraktometer liefert, vorzunehmen. Hierzu eignet sich besonders das p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxid, da ja von dieser Substanz zwei Sätze von Reflexintensitäten zur Verfügung standen. Die Tatsache, daß diese beiden Datensätze recht gut übereinstimmen, im Mittel innerhalb eines Fehlers von ca. 4%, daß andererseits aber ein R-Wert von 4,7% einem Unterschied zwischen gemessener und berechneter Intensität von ca. 9% entspricht, läßt nur zwei Möglichkeiten offen: 1. Der Einfluß systematischer Fehler ist größer als angenommen, 2. Die Rechenprogramme können nicht eine so gute Anpassung der Parameter an die Meßwerte liefern, wie die Meßgenauigkeit sie erfordert. Die dritte Möglichkeit, daß die Meßwerte einen höheren zufälligen Fehler enthalten als angenommen, ist durch die Vermessung der beiden Datensätze und deren kritischen Vergleich ausgeschlossen.

Da jedoch nicht dieselben, sondern äquivalente Reflexe vermessen wurden, sind schon einige der möglichen Ursachen für systematische Fehler, wie Einfluß des Klebematerials oder des Glasfadens, beseitigt. Da andererseits stichprobenartige Messungen mit grösseren Flankenstrecken sowie mit dem ω-scan keine nennenswerten Abweichungen in der Nettointensität ergaben, ist die Möglichkeit größerer systematischer Fehler als Ursache für die schlechte Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Modell und den Messungen als gering anzusehen.

Der Hauptgrund für den relativ hohen R-Wert dürfte also wohl in der schlechten Anpassung des Modells an die Wirklichkeit zu suchen sein. In der Tat gehen ja die Kleinste-Quadrate- Berechnungen von der Annahme eines Schwingungsellipsoids zur Beschreibung der Temperaturbewegung aus, während die Atome real um andere Zentren wie z.B. benachbarte Atome oder Atomgruppen schwingen. Ein Schwingungsellipsoid stellt also nur eine grobe Näherung dar. Diese Theorie wird unterstützt durch eine Betrachtung der Bindungslängen im Benzolring, deren Mittelwert bei 1,381 0,002 Å liegt. Dieser Wert ist viel niedriger als die meisten Literaturwerte (L. E. SUTTON, 1958), die bei 1,397 Å liegen. Jedoch hat CRUICKSHANK (1956) an den Beispielen Benzol und Anthracen gezeigt, daß bei Berücksichtigung der Schwingung des ganzen Moleküls um seinen Schwerpunkt ("rigid-body-vibration") sich Erhöhungen der Bindungslängen in Benzolringen bis zu 0,015 Å ergeben, vor allem bei hohen Temperaturfaktoren, wie sie ja auch beim p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxid erreicht werden. Leider ist hier die Berücksichtigung der rigid-body-vibration wesentlich komplizierter als bei den oben erwähnten Verbindungen, da sich wahrscheinlich die Schwingung des Moleküls als Ganzes und die Bewegung der Benzolringe um das Phosphoratom überlagern, was eine Korrektur der Bindungslängen sehr erschwert, da die Größe der einzelnen Anteile nicht bekannt ist. Um hierüber Aussagen machen zu können, müßten die Schwingungsanteile auch in einer F_c-Berechnung berücksichtigt bzw. mit der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert werden können. Um das zu erreichen, müßte natürlich die Berücksichtigung der Temperaturbewegung als Schwingungsellipsoid im Strukturfaktor (Gl. 10 in Zu-

sammenhang mit Gl. 21) aufgegeben und durch eine allgemeine, die wirkliche Schwingung des Atoms berücksichtigende Darstellung ersetzt werden:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \int_{S_j} g(\vec{s}_j) \cdot e^{-2\pi i(hx(\vec{s}_j)+ky(\vec{s}_j)+lz(\vec{s}_j))} \cdot d^3 s_j \qquad (23)$$

mit $$\int_{S_j} g(\vec{s}_j) \cdot d^3 s_j = 1 \qquad (j = 1,N) \qquad (24)$$

wobei S_j der bei der Schwingungsbewegung zurückgelegte Weg und $g(\vec{s}_j)$ die "Aufenthaltswahrscheinlichkeit" an der Stelle $\vec{s}_j$ seien. $\vec{s}_j$ wäre natürlich eine Funktion der verschiedenen Schwingungszentren, um die das Atom j sich bewegt. Allerdings scheint diese Darstellungsweise ohne eine Vereinfachung, welche die Integration vermeidet, für die F_c-Berechnung einer komplizierten Verbindung aussichtslos.

Betrachtet man nun die Konstitution der beiden untersuchten Moleküle, so fällt zunächst die weitgehende Übereinstimmung nicht nur der Molekülgerüste, sondern auch der meisten zu diskutierenden Parameter auf. Bei Parametern, die im Rahmen der Standardabweichungen bei beiden Verbindungen übereinstimmen, kann sich daher die Diskussion auf die genaueren Werte des p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxids beschränken. Signifikante Abweichungen zwischen beiden Strukturen treten nur bei drei Größen auf.

Eine dieser bei beiden Verbindungen unterschiedlichen Größen ist natürlich der Abstand C4 - Halogen, der im Falle des Chlors 1,739 Å und für Brom als Substituenten 1,901 Å beträgt. Beide Werte liegen um 4/100 Å über den in der Literatur genannten Zahlen; jedoch treten bei Vorkommen eines Substituenten in para-Stellung bei anderen Verbindungen ähnliche Abweichungen auf (C. HAUW, 1960; A. C. MACDONALD, 1965). Die zweite wichtige Größe, die bei beiden Strukturen unterschiedlich ist, betrifft die Bindungslänge P1 - C1, also die Bindung, die in para-Stellung zum Halogen ist. In diesem Zusammenhang erscheint ein Vergleich mit den Ergebnissen ähnlicher Strukturen angebracht. Beim Triphenylphosphin (im folgenden mit I bezeichnet) (J. J. DALY, 1964) sind die Bindungen vom Phosphor zu den nächsten Kohlen-

stoffatomen der Benzolringe selbstverständlich im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich lang (1,828 Å); beim p-Brom-phenyl-diphenylphosphin (II) (H.-J. KUHN, 1968) tritt eine merkliche Verkürzung der Bindung P - C1 (zum Brom-substituierten Ring gehörig) gegenüber den anderen beiden P - C-Bindungen auf (1,803 gegenüber 1,843 bzw. 1,825 Å). Beim p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxid (III), das sich von II durch das zusätzliche Sauerstoffatom unterscheidet, ist auch noch ein gewisser Unterschied zu bemerken (1,795 gegenüber 1,812 und 1,814 Å), wobei dieser Unterschied jedoch nur das 1,5-fache der Standardabweichung beträgt und somit noch nicht signifikant ist. Bei der Struktur von p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxid (IV) stimmen die drei P - C-Bindungslängen schließlich nahezu vollkommen überein (1,806, 1,804 und 1,806 Å), sind aber kürzer als in den anderen Verbindungen. Dagegen tritt beim p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-sulfid (V) (P. ZÄSKE, 1969) der merkwürdige Fall einer Verlängerung der P - C1-Bindung gegenüber den beiden anderen P - C-Bindungen auf (1,819, 1,796 und 1,788 Å). Der Bromsubstituent bewirkt also eine Verkürzung oder Verlängerung des P - C-Abstandes, je nachdem ob das Phosphoratom ein freies Elektronenpaar, Sauerstoff oder Schwefel als Substituenten besitzt. Die Verkürzung der P - C-Bindungen bei den Verbindungen III, IV und V gegenüber I und II (Mittelwerte 1,806 und 1,826 Å) ist sicherlich auf die unterschiedliche Art der Bindung zurückzuführen: Bei den dreiwertigen Phosphorverbindungen I und II gehen nämlich die drei p-Orbitale Bindungen mit den Kohlenstoffatomen ein; diese Bindungen besitzen nach PAULING (1968) eine "relative Stärke" von 1,73 und stehen senkrecht aufeinander, während bei den fünfwertigen Phosphorverbindungen III, IV und V eine sp^3-Bindung der Stärke 2,0 und einer tetraedrischen Anordnung günstiger ist. Dies kommt natürlich auch in den Bindungswinkeln zum Ausdruck: Während die C - P - C-Winkel bei I und II im Durchschnitt 103,0 bzw. 103,5° betragen (die Aufweitung gegenüber dem theoretischen Wert von 90° ist sicherlich durch den Raumbedarf der Benzolringe verursacht), betragen die entsprechenden Größen bei den Verbindungen III, IV und V 106,9, 107,0 bzw. 107,2°, was nahe am theoretischen Wert für den Tetraederwinkel (109,5°) liegt.

Der Phosphor - Sauerstoff-Abstand beträgt 1,497 Å in III und 1,485 Å in IV; diese Werte liegen geringfügig über den Literaturwerten, die jedoch zum großen Teil aus anorganischen Verbindungen ermittelt wurden und kaum mit den vorliegenden Strukturen hinsichtlich des Bindungscharakters vergleichbar sind. Die Aufweitung der P - O-Doppelbindung bei der Bromverbindung gegenüber der Chlorverbindung beträgt also 0,012 Å und damit 2,4σ; diese Abweichung liegt also dicht an der Signifikanzgrenze. Signifikante Unterschiede zwischen dem Brom- und dem Chlor-substituierten Ring sind nicht festzustellen, obwohl der Mittelwert der Ringbindungen in III 1,390 Å und in IV 1,380 Å beträgt, jedoch entspricht dieser Unterschied von 0,01 Å nur 2σ. Die folgenden Betrachtungen über die Ringsysteme werden nur für IV durchgeführt, da für III alle Werte ähnlich lauten, aber ungenauer sind. 16 der 18 Bindungslängen liegen in ihren Abweichungen vom Mittelwert innerhalb 2,1σ; die Bindungen C4 - C5 und C13 - C18 weichen aber um 4σ vom Mittelwert ab. Diese signifikante Abweichung ist im Falle der Bindung C4 - C5 vielleicht durch den Einfluß des Chloratoms, das ja an C4 gebunden ist, zu erklären; für die starke Aufweitung der Bindung C13 - C18 läßt sich keine Erklärung finden.

Die mittlere Streuung der Einzelwerte

$$\overline{\sigma^M} = \sqrt{\sum_n (x_n - \bar{x})^2/(N-1)} \qquad (n = 1,N) \qquad (25)$$

beträgt für alle 18 Ringbindungslängen 0,085 Å; für die 16 nicht signifikant abweichenden 0,054 Å. Dieser letzte Wert liegt damit nur wenig über dem Mittelwert der aus der Kleinste-Quadrate-Rechnung ermittelten Standardabweichungen σ_n^{SD}:

$$\overline{\sigma^{SD}} = \sqrt{\sum_n (\sigma_n^{SD})^2/N} = 0,046 \text{ Å} \qquad (n = 1,N) \qquad (26)$$

Die Bindungswinkel in den Benzolringen betragen alle etwa 120°; jedoch ist der Winkel am Brom-substituierten Kohlenstoffatom, C3 - C4 - C5, auf 122° aufgeweitet, die beiden Nachbarwinkel dafür mit 119 und 118,5° spitzer als normal.

Die Gleichungen der Ringebenen und die mittleren Standardabweichungen der Kohlenstoffatome von diesen Ebenen lauten:

Ring I (C1 - C6):

$$15{,}149x - 5{,}301y - 2{,}319z - 1{,}882 = 0; \quad \overline{\sigma_I} = 0{,}001 \text{ Å}$$

Ring II (C7 - C12):

$$0{,}733x + 14{,}088y - 1{,}986z - 3{,}691 = 0; \quad \overline{\sigma_{II}} = 0{,}002 \text{ Å}$$

Ring III (C13 - C18):

$$12{,}560x + 6{,}677y + 2{,}570z - 5{,}938 = 0; \quad \overline{\sigma_{III}} = 0{,}005 \text{ Å}$$

Damit sind die Kohlenstoffatome im Rahmen der Meßgenauigkeit planar angeordnet. Interessanterweise ist das Chloratom um 0,052 Å aus der Ebene C1 - C6 herausgerückt, wofür wahrscheinlich Pakkungsgründe maßgebend sind. Die Winkel der Ringebenen zueinander betragen 77,7° (I, II), 68,6° (I, III) und 72,6° (II, III). Aufschlußreicher als diese Werte sind die Winkel zwischen den Ringebenen und den Ebenen, die durch die Ringachse, das Phosphor- und das Sauerstoffatom gegeben sind. Betrachtet man aus dieser Ebene vom Phosphoratom aus die Ringebene, so erhält man, im Uhrzeigersinn gerechnet, die folgenden Anstellwinkel: Ring I 28,4°, Ring II 20,6° und Ring III 19,2°. Sämtliche Ringe sind, wie in der Fouriersynthese (Abb. 16) sehr deutlich zu sehen ist, in die gleiche Richtung verdreht, wie das auch bei den anderen untersuchten Triphenylphosphin-Verbindungen der Fall ist.

Die in der Differenzsynthese lokalisierten und isotrop verfeinerten Wasserstoffatome haben zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen einen mittleren Abstand von 0,97 Å. Dieser Wert liegt über 1/10 Å niedriger als die Literaturwerte, die jedoch meist mit anderen Meßmethoden bestimmt worden sind (Neutronenbeugung, Kernresonanz). Bei der Bestimmung mit Röntgenbeugungsmethoden ist diese Abweichung häufig beobachtet worden und ist bedingt durch die Verschiebung des Schwerpunktes der Elektronenwolke gegenüber dem Kernort durch den Einfluß der C - H-Bindung (P. COPPENS, 1969). Die mittlere Abweichung vom Mittelwert beträgt 0,05 Å für alle 14 H-Atome;

bezieht man H10 nicht in die Rechnung ein, das einen sehr hohen Abstand von C10 besitzt und auch die weitaus größte Abweichung von der Ringebene zeigt sowie einen extrem niedrigen Temperaturfaktor aufweist, so erhält man 0,03 Å Streuung für die restlichen 13 Wasserstoff - Kohlenstoff-Bindungen, was mit den Standardabweichungen, wie man sie aus der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung erhält, von 0,030 bis 0,035 Å gut vereinbar ist. Die Lage des Atoms H10 ist also wahrscheinlich sehr stark verfälscht und daher in Tab. 9.1. in Klammern gesetzt.

Die in Tab. 9.5. aufgeführten intermolekularen Abstände zeigen nur zwei bemerkenswert kleine Werte: Mit 2,21 Å liegt der Abstand H10 - H14 unter dem Wert für die Summe der van der Waals-Radien (2,4 Å), was wahrscheinlich auf die Verfälschung von H10 zurückzuführen ist. Der andere besonders kleine Abstand ist O1 - H6 mit 2,46 Å bei der Chlorverbindung und 2,39 Å bei der Bromverbindung. Da die Summe der van der Waals-Abstände 2,6 Å beträgt (L. E. SUTTON, 1958) und damit der Unterschied mindestens bei der Chlorverbindung deutlich über der Signifikanzgrenze liegt, könnte sich hier die Möglichkeit einer schwach ausgeprägten O - H-Brükkenbindung andeuten, die das System zusätzlich stabilisiert.

7. Mögliche Verbesserungen des automatischen Einkristall-Diffraktometers

Die Ergebnisse der beiden Teststrukturen zeigen, daß mit dem AED in der vorliegenden Ausführung recht gute Messungen durchzuführen sind in einer Zeit, die bei herkömmlichen Filmmethoden oder auch handgesteuerten Diffraktometern in keinem Falle zu erreichen ist. Für Strukturen mittlerer Größe mit 1000 bis 10000 Reflexen stellt das Gerät also ein Optimum der heute bekannten experimentellen Möglichkeiten dar.

Allerdings haben sich trotz dieser Tatsache im Laufe der Arbeit einige Mängel herausgestellt, die weniger in der Ausführung als in der Konzeption des Gerätes begründet liegen. Sie betreffen vornehmlich die automatische Funktion, die ja in der Steuerelektronik fest eingebaut ist und daher nur eine geringe Flexibilität erlaubt. Die automatischen Funktionen erfüllen auch nur teilweise

die Aufgaben, die bei einer vollautomatischen Vermessung der Kristallstruktur geleistet werden müssen. So ist z.B. die Justierung des Kristalls mittels Halbblenden reine Handarbeit; für die Ermittlung der Gitterkonstanten und Flankenstrecken müssen für jede Substanz neue Lochstreifen hergestellt werden, die zu dem (bei der Gitterkonstantenbestimmung) nur die Abtastung eines bestimmten Winkelbereichs, nicht jedoch die selbständige Ermittlung eines Maximums gestatten. Daher müssen die ALS auch vom Benutzer ausgewertet werden, was die Vorbereitungsarbeiten für die eigentliche Strukturbestimmung sehr in die Länge zieht. Aber auch beim automatischen Vermessen der Reflexe könnte durch gleichzeitige Auswertung der Meßergebnisse Zeit eingespart und Genauigkeit gewonnen werden: Die Abtastung der Referenz- und Halbblenden-Kontrollreflexe wird ja erst auf einer externen Rechenanlage ausgewertet, die den ALS verarbeitet; Fehler können also erst zu diesem Zeitpunkt entdeckt werden, was eine erhebliche Verlängerung der Meßzeit mit sich bringen kann, sofern die Kristalljustierung nicht ständig vom Experimentator überprüft wird. Außerdem gibt das Stanzen des ELS auf der externen Rechenanlage und das Lesen desselben vom AED Anlaß zu Stanz- oder Lesefehlern, die zwar zu einem Stillstand des Gerätes, nicht aber zu einer automatischen Korrektur führen.

Um diese Nachteile des AED zu beseitigen, muß die starre und fest programmierte, in ihrem Umfang sehr bescheidene Steuerelektronik des AED durch eine flexiblere und umfangreichere ersetzt werden.

Hierfür bietet sich natürlich sofort ein Prozeßleitrechner an, welcher alle vom AED kommenden Impulse zu verarbeiten hätte und in Abhängigkeit vom Ergebnis der Auswertung und vom Programm mit Steuerimpulsen an das AED (im allgemeinen an schon vorhandene Verstärkerschaltungen) zu beantworten hätte. Auf diese Weise wäre z.B. eine automatische Bestimmung der Gitterkonstanten, angefangen mit ungenaueren Werten aus Weissenberg-Aufnahmen, zu immer größerer Genauigkeit bei hohen θ-Winkeln möglich. Bei größerem Programmkomfort könnte sogar auf das Vorjustieren des Kristalls und auf Weissenberg-Aufnahmen verzichtet werden;

das Gerät würde selbst die Gitterkonstanten und die Auslöschungen bestimmen und die drei Euler'schen Winkel so berechnen, daß eine Kristalljustierung simuliert würde. Ferner wäre eine ständige Überprüfung der Referenz- und Halbblendenkontrollen und eine "Nachjustierung" möglich, so daß Ausfallzeiten nur noch aus technischen Gründen oder bei Zerstörung des Kristalls eintreten würden.

So könnten die Vermessung der Reflexe, vor allem aber die Vorbereitungsarbeiten wesentlich beschleunigt werden, was vor allem bei Substanzen mit relativ wenigen Reflexen oder bei strahlungsempfindlichem Material (bei dem u.U. sehr viele Kristalle benötigt werden) eine große Zeitersparnis bringen würde, da hier naturgemäß die Vorbereitungszeiten im Verhältnis zur Meßzeit besonders groß sind.

Für die technische Durchführung eines solchen Projektes bildet die Ankopplung der AED-Elektronik an die Elektronik des Prozeßleitrechners das Hauptproblem. Normalerweise bestehen die Ein/Ausgabekanäle der Prozeßleitrechner aus 16 bis 18 binären Eingängen (bits) und ebenso vielen binären Ausgängen sowie einer Eingangsstufe für einen Interrupt-Impuls, der den Prozeßleitrechner dem betreffenden Ein/Ausgabekanal zugänglich macht, und einer oder mehrerer Ausgangsadresstufen für die Auswahl der einzelnen externen Geräte, die von diesem Kanal bedient werden sollen.

Im Falle des AED sind für die Steuerung der einzelnen Verstärker und ihrer Funktionen folgende Impulse notwendig: Zum Beschalten eines jeden Motors zwei bits (für positive und negative Richtung) sowie ein bit für die Fortschaltimpulse (insgesamt sieben bits); ferner zwei bits zur Bedienung der Halbblenden, ein bit für die Beschaltung der Digitizerlampen, ein bit für die magnetische Kupplung, ein bit für die Filtervorschaltung, ein bit zum Starten der Uhr sowie ein bit zur Rückstellung aller Funktionen. Bei der Filtervorschaltung wird davon ausgegangen, daß in unserem Fall nur die Filterscheibe II, die mit den Schwächungsfiltern bestückt ist, während der Messung benutzt wird. Dies ergibt insgesamt 13 bits für die Bedienung des AED, die auf der Ausgabeseite des E/A-Kanals anfallen müssen. Andererseits kommen Mel-

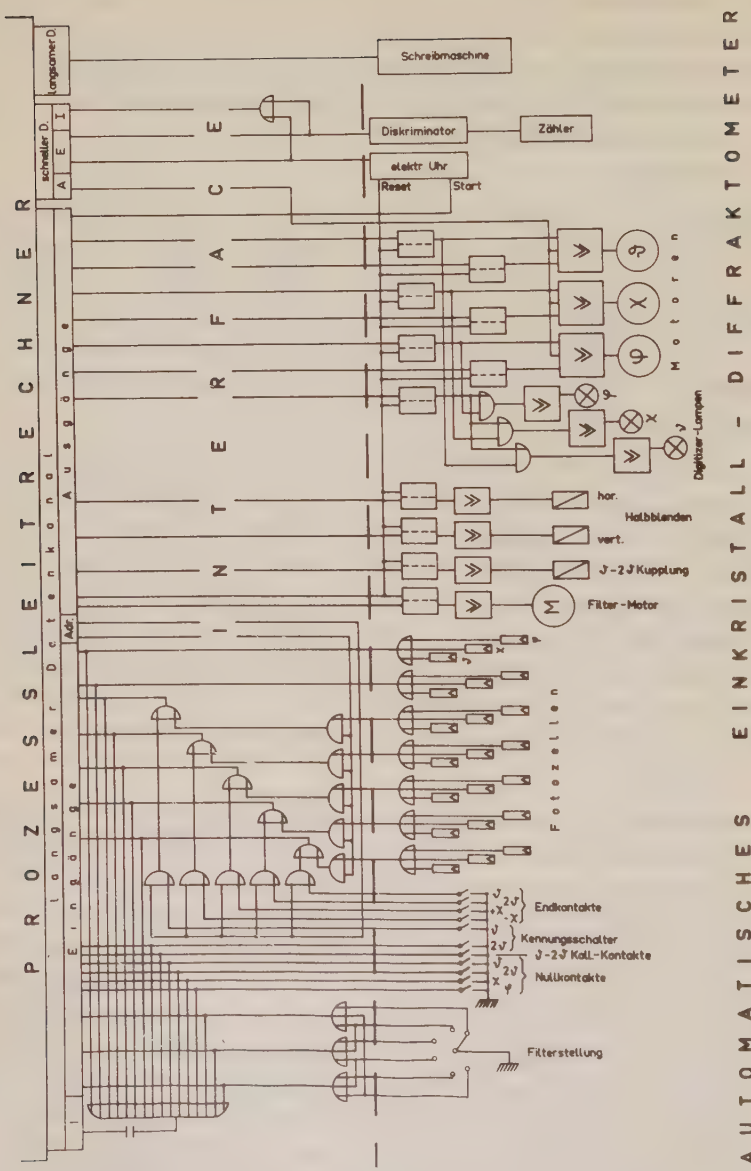

Abb. 17: Ankopplung des AED an einen Prozeßleitrechner
D = Datenkanal, E = Eingänge, A = Ausgänge,
I = Interrupt-Eingänge, Adr. = Adress-Ausgänge

dungen vom AED, die vom Prozeßleitrechner aufgenommen und verarbeitet werden müssen: vier bits für die Nullpunktkontrollen von ϕ, χ, θ und 2θ; vier bits für die Endkontakte von θ, 2θ und $\pm\chi$; zwei bits für die Kennungsschalter von θ und 2θ; ein bit für den Kollisionskontakt $\theta - 2\theta$; sieben bits für die Digitizermeldung; drei bits für die Stellungsmeldung der Filterscheibe II; ein bit für die Zeitmessung mittels Quarzuhr; sowie ein bit für die Zählimpulse aus dem Szintillationszähler. Es ist zweckmäßig, die Zählimpulse, von denen bei starken Reflexen bis zu 10000/sec. eintreffen können (das entspricht etwa einer periodischen Frequenz von 200 kHz), gesondert in einem "schnellen Datenkanal" zuverarbeiten, dessen Totzeit nur ca. 4 µsec. beträgt und der daher diese Übertragungsraten ohne nennenswerten Zählverlust verarbeiten kann. Es erscheint auch sinnvoll, Impulse der Quarzuhr, die mit 5 kHz anfallen, über diesen schnellen Datenkanal zu führen, um den langsamen Datenkanal nicht übermäßig zu belasten und Übertragungsfehler bei den anderen wichtigen Funktionen auszuschließen. Es bleiben für die Übertragung auf der Eingangsseite des Prozeßleitrechners noch 19 Binärstellen, was die Kapazität eines normalen Rechnerkanals überschreiten würde. Durch die Aufspaltung des AED in zwei "Geräte", die ja getrennt angewählt werden können, ist jedoch eine teilweise Überschneidung von Impulsgebern, die nicht gleichzeitig Impulse abgeben können, möglich, so daß die Zahl 16 auch auf der Eingangsseite des Rechners eingehalten werden kann. Das Übersichtsschaltbild Abb. 17 zeigt die Ein/Ausgabe des Rechners, die zu erstellenden Zwischenglieder und die schon im AED vorhandenen Bausteine. Je nach Rechnertyp sind außerdem noch Impulsformer, Inverter oder Verzögerungsglieder für einige Eingangsimpulse erforderlich. Der Aufwand für das zu erstellende Interface ist, wenn man integrierte Baugruppen verwendet, recht bescheiden. Dazu kommt jedoch noch eine erhebliche Zeit für die Programmierung des Rechners, die bei der geringen Kapazität derartiger Rechner in Maschinencode erfolgen muß. Dafür kann dann mit einer Zeitersparnis von ca. 50% und mit der fast völligen Entlastung des Benutzers von Meß- und Kontrollaufgaben gerechnet werden, so daß sich bei intensiver Ausnutzung der Anlage der Einsatz eines Prozeßleitrechners bestimmt vorteilhaft auswirken würde.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein automatisches Einkristall-diffraktometer nach Hoppe auf seine Anwendbarkeit für genaue Strukturbestimmungen untersucht. Es wurden zuerst die Geometrien von Weissenbergverfahren und Vierkreis-Diffraktometer miteinander verglichen; anschließend wurden verschiedene mit dem Gerät mögliche Abtastverfahren kritisch erörtert.

Die Güte des Gerätes wurde durch Vermessung zweier isotyper Kristallstrukturen getestet. Die Struktur des p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxids wurde durch Patterson- und Fouriersynthesen aufgeklärt und nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem R-Wert von 6,6% verfeinert.

Die Struktur des p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxids, die wegen des leichteren Halogenatoms wesentlich besseren Aufschluß über die Konstitution des übrigen Moleküls liefern sollte, wurde zweimal vermessen, um systematische Fehler möglichst auszuschalten. Die Atomparameter konnten aus dem Strukturvorschlag der Bromverbindung durch Fourierverfeinerung erhalten werden. Sie wurden mit Hilfe der Kleinste-Quadrate-Methode unter Einschluß der Wasserstoffatome bis zu R = 4,7% verfeinert.

Es wurde die Güte des den Zuverlässigkeitsindices zugrunde liegenden theoretischen Molekülmodells diskutiert und eine Übersicht über unterschiedliche und gemeinsame Ergebnisse bei beiden Verbindungen gegeben. Zuletzt wurde die Möglichkeit einer Verbesserung des Einkristall-Diffraktometers durch Einsatz eines Prozeßleitrechners entworfen.

9. Anhang I: Tabellen

9.1. Atomparameter des p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxids

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzten Stellen des Parameterwertes

Atom									
Br1	0.4527(1)	0.6155(1)	0.7817(2)	0.00617(4)	0.00584(5)	0.0450(3)	-0.00035(4)	-0.0051(1)	-0.0017(1)
P 1	0.2650(1)	0.2928(1)	0.2695(3)	0.00378(7)	0.00477(9)	0.0166(4)	-0.00025(7)	0.0014(1)	0.0001(2)
O 1	0.2747(3)	0.2957(4)	0.0341(7)	0.0062 (3)	0.0077 (4)	0.015 (1)	-0.0007 (3)	0.0027(5)	0.0001(5)
C 1	0.3205(4)	0.3790(5)	0.417 (1)	0.0033 (3)	0.0046 (3)	0.023 (2)	0.0001 (2)	0.0004(5)	0.0006(6)
C 2	0.3320(4)	0.4598(5)	0.310 (1)	0.0043 (3)	0.0056 (4)	0.025 (2)	-0.0004 (3)	-0.0013(6)	0.0022(7)
C 3	0.3725(5)	0.5299(5)	0.417 (1)	0.0052 (4)	0.0046 (4)	0.031 (2)	-0.0004 (3)	-0.0025(7)	0.0026(8)
C 4	0.4009(4)	0.5196(5)	0.629 (1)	0.0034 (3)	0.0048 (4)	0.029 (2)	0.0004 (3)	-0.0010(6)	-0.0004(7)
C 5	0.3907(5)	0.4398(5)	0.738 (1)	0.0048 (3)	0.0056 (4)	0.024 (2)	0.0002 (3)	-0.0022(7)	0.0014(7)
C 6	0.3504(5)	0.3701(5)	0.633 (1)	0.0050 (3)	0.0052 (4)	0.025 (2)	-0.0006 (3)	-0.0002(7)	0.0018(7)
C 7	0.1627(4)	0.3087(5)	0.320 (1)	0.0037 (3)	0.0043 (3)	0.021 (2)	-0.0004 (2)	0.0000(5)	0.0009(6)
C 8	0.1056(5)	0.2871(6)	0.151 (1)	0.0049 (3)	0.0061 (4)	0.023 (2)	-0.0005 (3)	-0.0007(7)	0.0008(8)
C 9	0.0267(5)	0.2948(7)	0.178 (1)	0.0044 (3)	0.0087 (6)	0.038 (3)	-0.0005 (3)	-0.0029(8)	0.001 (1)
C10	0.0023(5)	0.3245(7)	0.366 (2)	0.0036 (3)	0.0114 (7)	0.042 (3)	0.0009 (4)	0.0007(8)	0.000 (1)
C11	0.0581(5)	0.3469(6)	0.536 (1)	0.0048 (4)	0.0079 (6)	0.033 (3)	0.0007 (4)	0.0034(8)	-0.0001(9)
C12	0.1376(5)	0.3388(6)	0.512 (1)	0.0042 (3)	0.0061 (4)	0.028 (2)	0.0001 (3)	0.0001(6)	-0.0011(8)
C13	0.2958(4)	0.1854(5)	0.388 (1)	0.0036 (3)	0.0046 (3)	0.025 (2)	-0.0002 (3)	0.0010(6)	-0.0013(7)
C14	0.3452(5)	0.1339(6)	0.274 (1)	0.0048 (3)	0.0061 (5)	0.032 (2)	-0.0005 (3)	0.0033(7)	-0.0031(9)
C15	0.3711(5)	0.0513(6)	0.347 (2)	0.0053 (4)	0.0058 (5)	0.048 (3)	0.0010 (4)	0.0022(9)	-0.004 (1)
C16	0.3474(5)	0.0203(6)	0.541 (1)	0.0053 (4)	0.0050 (4)	0.042 (3)	0.0004 (3)	-0.0016(9)	-0.0003(9)
C17	0.2988(5)	0.0715(5)	0.662 (1)	0.0053 (4)	0.0054 (4)	0.028 (2)	-0.0004 (3)	-0.0011(7)	0.0008(8)
C18	0.2727(5)	0.1550(5)	0.584 (1)	0.0047 (3)	0.0046 (4)	0.031 (2)	-0.0001 (3)	0.0004(7)	0.0007(8)

Atom	x	y	z	B ($Å^2$)
H 2	0.325(5)	0.478(6)	0.166(15)	5.9(2.0)
H 3	0.385(4)	0.575(5)	0.308(12)	3.3(1.1)
H 5	0.416(5)	0.436(5)	0.870(13)	4.0(1.3)
H 6	0.333(5)	0.316(5)	0.705(12)	3.6(1.2)
H 8	0.125(4)	0.282(5)	0.054(11)	2.7(1.0)
H 9	-0.007(5)	0.277(6)	0.049(14)	4.7(1.5)
H 10	-0.057(5)	0.294(6)	0.388(13)	4.3(1.3)
H 11	0.049(6)	0.348(7)	0.671(16)	7.3(2.3)
H 12	0.175(5)	0.351(6)	0.603(13)	4.3(1.4)
H 14	0.359(4)	0.163(5)	0.155(12)	3.2(1.1)
H 15	0.395(4)	0.007(5)	0.252(11)	2.4(1.0)
H 16	0.341(6)	-0.044(7)	0.583(17)	7.6(2.5)
H 17	0.224(5)	0.195(6)	0.627(14)	5.5(1.6)
H 18	0.295(4)	0.053(5)	0,781(11)	2.0(0.9)

9.2. Atomparameter des p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxids

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzte Stelle des Parameterwertes

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl1	.44966(6)	.60312(6)	.7694(2)	.00787(5)	.00659(5)	.0569 (4)	-.00107(4)	-.0070 (1)	-.0014 (1)
P 1	.26444(4)	.28517(4)	.2700(1)	.00438(3)	.00512(4)	.0203 (2)	-.00027(3)	.00111(5)	-.00011(6)
O 1	.2736 (1)	.2878 (1)	.0355(3)	.0067 (1)	.0074 (1)	.0220 (5)	-.00071(9)	.0022 (2)	-.0000 (2)
C 1	.3191 (1)	.3738 (2)	.4190(4)	.0038 (1)	.0051 (1)	.0255 (7)	-.0002 (1)	.0010 (2)	.0009 (3)
C 2	.3307 (2)	.4532 (2)	.3117(4)	.0055 (1)	.0061 (2)	.0300 (8)	-.0004 (1)	-.0016 (3)	.0022 (3)
C 3	.3715 (2)	.5244 (2)	.4167(5)	.0060 (2)	.0056 (2)	.0410(10)	-.0010 (1)	-.0019 (3)	.0028 (3)
C 4	.4007 (2)	.5141 (2)	.6308(5)	.0043 (1)	.0057 (2)	.0387(10)	-.0002 (1)	-.0019 (3)	-.0009 (3)
C 5	.3906 (2)	.4367 (2)	.7410(4)	.0055 (1)	.0066 (2)	.0285 (8)	-.0001 (1)	-.0016 (3)	.0003 (3)
C 6	.3495 (2)	.3660 (2)	.6345(4)	.0053 (1)	.0058 (2)	.0264 (8)	-.0005 (1)	.0001 (2)	.0011 (3)
C 7	.1621 (2)	.2986 (2)	.3176(4)	.0044 (1)	.0046 (1)	.0248 (7)	-.0004 (1)	-.0003 (2)	.0002 (2)
C 8	.1057 (2)	.2770 (2)	.1466(4)	.0052 (1)	.0066 (2)	.0269 (8)	-.0002 (1)	-.0010 (3)	-.0001 (3)
C 9	.0261 (2)	.2846 (3)	.1699(5)	.0049 (1)	.0102 (3)	.0383(11)	-.0001 (2)	-.0032 (3)	-.0009 (4)
C10	.0021 (2)	.3128 (3)	.3615(6)	.0046 (1)	.0102 (3)	.0454(12)	.0002 (2)	.0003 (3)	-.0019 (5)
C11	.0581 (2)	.3339 (3)	.5314(5)	.0051 (1)	.0095 (2)	.0381(11)	.0003 (2)	.0021 (3)	-.0038 (4)
C12	.1381 (2)	.3265 (2)	.5106(4)	.0046 (1)	.0076 (2)	.0290 (8)	-.0000 (1)	-.0002 (3)	-.0020 (3)
C13	.2974 (2)	.1792 (2)	.3906(4)	.0041 (1)	.0050 (1)	.0268 (7)	-.0004 (1)	.0009 (2)	-.0015 (3)
C14	.3478 (2)	.1277 (2)	.2804(5)	.0053 (1)	.0065 (2)	.0391(10)	.0003 (1)	.0032 (3)	-.0016 (3)
C15	.3749 (2)	.0449 (2)	.3599(6)	.0061 (2)	.0065 (2)	.0576(14)	.0015 (1)	.0029 (4)	-.0025 (4)
C16	.3524 (2)	.0147 (2)	.5525(6)	.0068 (2)	.0059 (2)	.0504(13)	.0006 (1)	-.0008 (4)	.0007 (4)
C17	.2753 (2)	.1467 (2)	.5860(4)	.0054 (1)	.0055 (2)	.0309 (8)	-.0001 (1)	.0017 (3)	.0006 (3)
C18	.3020 (2)	.0641 (2)	.6654(5)	.0065 (2)	.0058 (2)	.0359(10)	-.0005 (1)	-.0005 (3)	.0015 (3)

Atom	x	y	z	B ($Å^2$)
H 2	0.313(1)	0.458(2)	0.156(4)	3.4(6)
H 3	0.382(2)	0.580(2)	0.338(5)	5.0(8)
H 5	0.414(2)	0.435(2)	0.892(4)	3.7(6)
H 6	0.340(1)	0.310(2)	0.708(4)	3.4(6)
H 8	0.123(1)	0.265(2)	0.013(4)	2.9(6)
H 9	-0.011(2)	0.269(2)	0.048(5)	5.1(8)
(H 10	-0.061(1)	0.303(1)	0.405(4)	1.8(5))
H 11	0.041(2)	0.349(2)	0.667(5)	4.9(7)
H 12	0.177(2)	0.334(2)	0.627(4)	3.8(6)
H 14	0.362(2)	0.155(2)	0.149(4)	3.8(7)
H 15	0.414(2)	0.010(2)	0.284(4)	4.2(7)
H 16	0.370(2)	-0.042(2)	0.611(5)	5.6(8)
H 17	0.239(2)	0.177(2)	0.659(4)	4.6(7)
H 18	0.287(2)	0.040(2)	0.797(5)	5.4(8)

9.3. Vergleich der Bindungslängen

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzten Stellen des Parameterwertes

Atome	d(Å) X = Br	d(Å) X = Cl	Atome	d(Å) X = Br	d(Å) X = Cl
X 1 - C 4	1.891(7)	1.739(3)	C 2 - H 2	0.94(9)	0.98(3)
P 1 - O 1	1.497(5)	1.485(2)	C 3 - H 3	0.99(8)	0.98(3)
P 1 - C 1	1.798(7)	1.806(3)	C 5 - H 5	0.89(8)	0.98(3)
P 1 - C 7	1.806(7)	1.804(3)	C 6 - H 6	0.98(8)	0.97(3)
P 1 - C13	1.821(7)	1.806(3)	C 8 - H 8	0.72(7)	0.94(3)
C 1 - C 2	1.403(10)	1.380(4)	C 9 - H 9	0.98(8)	0.95(3)
C 2 - C 3	1.389(11)	1.388(4)	C10 - H10	1.13(8)	1.14(2)
C 3 - C 4	1.377(11)	1.377(4)	C11 - H11	0.87(10)	0.95(3)
C 4 - C 5	1.391(11)	1.360(4)	C12 - H12	0.84(8)	0.93(3)
C 5 - C 6	1.379(11)	1.388(4)	C14 - H14	0.91(8)	0.96(3)
C 6 - C 1	1.400(10)	1.386(3)	C15 - H15	1.00(7)	1.01(3)
C 7 - C 8	1.405(10)	1.387(4)	C16 - H16	1.00(11)	0.96(3)
C 8 - C 9	1.369(12)	1.379(5)	C17 - H17	0.81(7)	0.96(3)
C 9 - C10	1.351(14)	1.368(5)	C18 - H18	1.07(9)	0.93(3)
C10 - C11	1.400(12)	1.375(5)			
C11 - C12	1.374(12)	1.382(4)			
C12 - C 7	1.382(10)	1.375(4)			
C13 - C14	1.384(11)	1.385(4)			
C14 - C15	1.372(12)	1.386(5)			
C15 - C16	1.391(14)	1.373(5)			
C16 - C17	1.394(13)	1.377(5)			
C17 - C18	1.393(11)	1.380(4)			
C18 - C13	1.396(11)	1.399(4)			

9.4. Vergleich der Bindungswinkel

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzten Stellen des Parameterwertes

Atome	Winkel (°)	
	X = Br	X = Cl
X 1 - C 4 - C 3	120.5(6)	119.6(2)
X 1 - C 4 - C 5	118.1(5)	118.3(2)
O 1 - P 1 - C 1	112.7(3)	112.4(1)
O 1 - P 1 - C 7	111.3(3)	111.5(1)
O 1 - P 1 - C13	111.9(3)	111.7(1)
C 1 - P 1 - C 7	106.3(3)	106.4(1)
C 1 - P 1 - C13	107.6(3)	107.8(1)
C 6 - C 1 - C 2	119.4(6)	118.9(2)
C 1 - C 2 - C 3	119.9(7)	121.0(3)
C 2 - C 3 - C 4	119.7(7)	118.4(3)
C 3 - C 4 - C 5	121.4(7)	122.0(3)
C 4 - C 5 - C 6	119.2(7)	119.0(3)
C 5 - C 6 - C 1	120.5(7)	120.6(3)
C12 - C 7 - C 8	119.0(7)	119.5(3)
C 7 - C 8 - C 9	119.7(7)	120.0(3)
C 8 - C 9 - C10	121.2(8)	120.5(3)
C 9 - C10 - C11	120.1(8)	119.6(3)
C10 - C11 - C12	119.5(8)	120.7(3)
C11 - C12 - C 7	120.6(7)	119.8(3)
C18 - C13 - C14	120.4(7)	118.7(3)
C13 - C14 - C15	121.0(8)	120.9(3)
C14 - C15 - C16	118.7(9)	119.2(3)
C15 - C16 - C17	121.6(8)	121.4(3)
C16 - C17 - C18	119.0(8)	119.3(3)
C17 - C18 - C13	119.4(7)	120.6(3)

9.5. Vergleich der intermolekularen Abstände

Es sind alle intermolekularen Abstände aufgeführt, die in wenigstens einer Substanz kleiner als 3.5 Å sind.

Atome	a (Å) X=Br	X=Cl	Atome	a (Å) X=Br	X=Cl	Atome	a (Å) X=Br	X=Cl
X 1-H 5	3.07	3.00	C 9-H 3	3.60	3.42	C17-H14	3.44	3.35
X 1-H 8	3.44	3.15	C 9-H 6	3.69	3.48	C18-H 2	3.41	3.45
X 1-H 9	3.36	3.39	C 9-H11	3.20	3.31	C18-H10	3.38	3.31
X 1-H11	3.48	3.68	C 9-H15	3.45	3.50	H 2-H 5	2.59	2.53
X 1-H18	3.32	3.45	C10-H 6	3.62	3.34	H 2-H15	3.82	3.35
O 1-C 6	3.13	3.16	C10-H14	3.17	3.18	H 2-H16	3.09	3.36
O 1-C18	3.51	3.50	C10-H15	3.45	3.49	H 2-H17	3.48	3.35
O 1-H 5	3.41	3.43	C11-H 8	3.47	3.24	H 3-H 8	3.22	2.92
O 1-H 6	2.39	2.46	C11-H14	3.53	3.49	H 5-H10	3.47	3.57
O 1-H10	3.35	3.30	C11-H15	3.14	3.33	H 6-H 9	3.28	3.06
O 1-H12	3.15	2.95	C11-H16	3.24	3.04	H 6-H10	2.66	2.59
O 1-H16	3.13	3.55	C12-H 8	3.29	3.29	H 8-H11	2.80	2.73
O 1-H18	3.01	2.87	C12-H15	3.03	3.35	H 8-H12	3.19	2.85
C 2-H 5	3.22	3.12	C12-H16	3.08	3.08	H 8-H16	2.80	2.96
C 4-H17	3.44	3.27	C13-H 9	3.45	3.38	H 8-H17	3.53	3.37
C 5-H 2	3.05	3.04	C14-H 9	3.20	3.16	H 9-H11	2.83	2.87
C 5-H17	3.55	3.35	C14-H10	3.23	3.12	H 9-H14	3.32	3.30
C 6-H 9	3.35	3.20	C14-H11	3.57	3.44	H10-H14	2.38	2.21
C 6-H10	3.25	3.31	C14-H17	3.35	3.33	H10-H17	3.41	3.49
C 7-H 3	3.65	3.46	C15-H 2	3.49	3.44	H11-H14	3.21	3.02
C 7-H15	3.14	3.43	C15-H 9	3.46	3.50	H11-H15	3.46	3.14
C 7-H16	3.34	3.55	C16-H 2	3.14	3.08	H11-H16	2.82	2.52
C 8-H 3	3.17	2.94	C16-H11	3.52	3.42	H12-H16	2.55	2.64
C 8-H11	3.20	3.24	C16-H12	3.42	3.41	H12-H17	3.13	3.15
C 8-H15	3.34	3.51	C17-H 2	3.12	3.07	H14-H17	2.98	3.30
C 8-H16	3.09	3.17	C17-H10	3.38	3.27			

9.6. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

a) p-Brom-phenyl-diphenylphosphin-oxid

Die Zahlenwerte entsprechen h, $10 \cdot |F_o|$ und $10 \cdot F_c$

Unbeobachtete Reflexe sind durch * gekennzeichnet.

H, 3, 0

2	314	-211
4	63	-39
6	53	44
8	28	-41
10	655	-648
12	275	-268
14	127	-121
16	46	-42
18	122	127
20	65	62

H, 1, [illegible]

2	252	-279
3	456	469
4	1861	-1771
5	313	-305
6	42	-87
7	367	-384
8	776	-777
9	282	-304
10	155	156
11	177	-196
12	169	-154
13	217	-207
14	284	281
15	181	-184
16	14	5
17	92	102
18	122	112
19	14	14
20	46	-44

H, 2, 0

0	391	-384
1	143	137
2	521	465
3	633	-625
4	1269	-1222
5	956	-915
6	281	271
7	545	-589
8	211	-207
9	73	-83
10	86	80
11	108	-122
12	108	-104
13	324	329
14	55	-55
15	131	128
16	13*	12
17	108	103
18	22	-13
19	77	80
20	17	21

H, 3, 0

1	402	374
2	299	259
3	329	-342
4	1055	-1031
5	196	-230
6	985	-965
7	457	448
8	25	-27
9	252	262
10	295	-246
11	385	390
12	312	306
13	13*	16
14	103	104
15	94	89
16	152	157
17	75	-73
18	15	2
19	63	62
20	65	59

H, 4, 0

0	938	-928
1	1019	-998
2	921	-881
3	188	-215
4	353	-343
5	360	-363
6	209	-174
7	84	82
8	731	677
9	435	-415
10	516	521
11	51	45
12	268	279
13	30	32
14	27	19
15	22	27
16	39	-49
17	16	6
18	39	-36
19	16	11
20	53	-51

H, 5, 0

1	1248	-1267
2	438	445
3	520	-563
4	410	436
5	48	-32
6	393	372
7	171	-150
8	208	217
9	681	651
10	28	31
11	91	96
12	111	-115
13	293	295
14	112	-119
15	60	-61
16	66	-64
17	62	53
18	9*	0
19	106	-106

H, 6, 0

0	396	388
1	597	583
2	321	-321
3	143	163
4	117	-125
5	1068	1079
6	153	150
7	231	258
8	208	204
9	376	369
10	19	7
11	146	-157
12	146	157
13	26	20
14	118	116
15	124	-122
16	16	-16
17	164	-168
18	10	5
19	7*	16

H, 7, 0

1	274	306
2	320	295
3	189	220
4	433	431
5	130	-106
6	695	690
7	83	79
8	119	128
9	260	-258
10	136	144
11	152	148
12	145	-155
13	264	-272
14	124	-117
15	84	81
16	120	-123
17	76	-75
18	43	-40
19	57	56

H, 8, 0

0	130	143
1	405	-380
2	674	691
3	406	409
4	90	-68
5	93	94
6	45	36
7	501	501
8	406	-405
9	59	-48
10	343	-339
11	17	-25
12	126	-131
13	105	-109
14	67	-69
15	59	-61
16	9*	-7
17	9*	1
18	24	22

H, 9, 0

1	633	646
2	30	-23
3	163	162
4	211	-210
5	280	291
6	291	-269
7	323	-316
8	322	305
9	163	-165
10	169	-163
11	342	-344
12	61	62
13	34	-31
14	77	79
15	24	-17
16	39	38
17	60	65
18	27	-29

H, 10, 0

0	399	403
1	45	21
2	55	45
3	578	-582
4	390	389
5	181	-196
6	180	-168
7	189	-191
8	72	-66
9	168	-168
10	137	-120
11	64	59
12	29	-24
13	89	86
14	92	-97
15	56	54
16	30	-35
17	50	53

H, 11, 0

1	96	-110
2	245	-249
3	99	88
4	493	-500
5	127	-115
6	171	-179
7	24	20
8	148	-140
9	44	45
10	27	-26
11	17	-3
12	85	-98
13	27	-21
14	137	142
15	9*	-2
16	35	39

H, 12, 0

0	584	-587
1	75	-71
2	29	-25
3	315	-322
4	93	-102
5	170	-166
6	89	80
7	83	-82
8	45	46
9	53	-45
10	223	214
11	45	-54
12	25	23
13	63	67
14	69	74
15	35	40

H, 13, 0

1	318	-333
2	143	-138
3	88	-92
4	75	78
5	57	-62
6	25	13
7	145	144
8	59	56
9	132	129
10	94	-95
11	144	159
12	45	50
13	43	43
14	53	-50

H, 14, 0

0	83	-74
1	121	-121
2	227	-223
3	169	175
4	35	24
5	119	114
6	98	-101
7	135	142
8	133	133
9	13*	5
10	62	65
11	22	23
12	59	56
13	93	-109

H, 15, 0

1	32	-29
2	43	33
3	23	-14
4	113	115
5	12	7
6	205	202
7	32	-34
8	59	74
9	54	60
13	48	43
11	38	-46

H, 16, 0

3	69	80
1	75	76
2	68	67
3	22	19
4	20	-2
5	186	189
6	43	46
7	33	27
8	90	-95
9	72	82
13	20	-19

H, 17, 0

1	107	114
2	39	37
3	84	85
4	20	2
5	21	-14
6	29	21
7	17	-17

H, 18, 0

3	50	45
1	82	-79
2	91	92
3	13	-3

H, 0, 1

-19	53	53
-17	60	57
-15	84	74
-13	217	228
-11	53	46
-9	287	286
-7	343	-388
-5	1021	-997
-3	1651	-2175
-1	854	712
1	455	-383
3	278	268
5	943	949
7	817	852
9	172	136
11	211	216
13	363	-363
15	245	-252
17	172	-168
19	125	-120

H, 1, 1

-23	12	-17
-19	36	-39
-18	112	113
-17	92	87
-16	108	99
-15	91	-78
-14	98	95
-13	86	90
-12	111	112
-11	337	-338
-13	56	-54
-9	279	-285
-8	293	-269
-7	977	-907
-5	33	-47
-5	433	358
-4	1491	-1441
-3	31	41
-2	582	-588
-1	238	-198

H, 1, 1

0	79	32
1	688	950
2	1052	949
3	241	238
4	829	748
5	141	134
6	314	311
7	274	-273
8	439	448
9	235	-249
10	169	188
11	583	-598
12	83	69
13	112	-115
14	166	-184
15	119	-118
16	56	-58
17	104	107
18	118	-115
19	40	-33
20	8	-5

H, 2, 1

-20	26	28
-19	26	31
-18	63	70
-17	79	68
-16	71	75
-15	14	18
-14	172	-172
-13	63	-33
-12	264	-257
-11	111	-97
-10	187	-203
-9	95	-76
-8	671	-633
-7	469	360
-6	276	-265
-5	581	-574
-4	874	864
-3	407	-372
-2	897	879
-1	348	-306
0	1077	1486
1	877	1163
2	404	433
3	679	-619
4	1443	1293
5	494	456
6	259	-219
7	21	16
8	236	-245
9	99	85
10	582	-580
11	31	11
12	111	-114
13	166	158
14	199	-197
15	16	16
16	63	-63
17	49	-51
18	72	79
19	9*	-6
20	14	18

H, 3, 1

-20	42	50
-19	57	60
-18	108	-105
-17	11*	3
-16	25	-21
-15	11*	10
-14	203	-197
-13	193	-180
-12	89	-99
-11	87	-102
-10	57	42
-9	742	-690
-8	734	704
-7	118	-98
-6	215	-175
-5	149	-144
-4	551	533
-3	475	480
-2	425	459
-1	505	536
0	41	-16
1	1158	1579
2	953	-877
3	743	733
4	169	119
5	43	50
6	797	-763
7	284	242
8	671	-670
9	625	-618
10	278	283
11	170	-184
12	116	-120
13	280	-280
14	77	83
15	66	-64
16	69	-71
17	35	-30
18	125	131
19	78	77
20	55	-58

H, 4, 1

-20	24	23
-19	18	16
-18	28	-26
-17	80	-80
-16	11*	-12
-15	115	-118
-14	23	27
-13	222	-210
-12	28	-24
-11	152	-147
-10	35	18
-9	261	265
-8	567	-565
-7	506	492
-6	60	-57
-5	600	601
-4	92	89
-3	689	693
-2	181	166
-1	861	1166
0	544	-500
1	49	-59
2	184	181
3	377	-395
4	311	-267
5	1387	-1276
6	661	600
7	383	-359
8	628	-579
9	424	-435
10	27	-21
11	40	-39
12	231	-233
13	148	150
14	35	33
15	192	195
16	27	-30
17	111	106
18	31	-33
19	56	50

H, 5, 1

-19	33	-32
-18	47	51
-17	18	12
-16	154	-147
-15	32	-42
-14	36	-36
-13	129	130
-12	368	-358
-11	101	89
-10	157	142
-9	255	242
-8	200	210
-7	192	227
-6	497	508
-5	167	166
-4	415	436
-3	26	8
-2	739	724
-1	43	-46
0	149	-98
1	915	-889
2	113	73
3	389	-398
4	622	-616
5	91	-14
6	667	-654
7	219	204
8	265	-274
9	167	168
10	296	-300
11	126	138
12	332	339
13	254	260
14	47	48
15	14	-19
16	221	229
17	13	8
18	9*	3
19	40	-42

H, 6, 1

-19	15	-10
-18	27	-24
-17	40	-43
-16	74	-79
-15	81	-85
-14	14	3
-13	45	-43
-12	370	348
-11	14*	7
-10	126	131
-9	70	69
-8	473	452
-7	146	146
-6	166	151
-5	166	151
-4	206	-183
-3	75	74
-2	548	-543
-1	169	159
0	44	-45
1	280	-271
2	960	-1283
3	180	-176
4	219	151
5	203	-189
6	55	45
7	379	-347
8	414	395
9	60	-43
10	151	160
11	58	-60
12	439	443
13	24	28
14	104	111
15	11*	-9
16	74	-85
17	14	2
18	9*	-2
19	22	25

H, 7, 1

-19	33	-43
-18	23	-22
-17	33	-37
-16	85	84
-15	35	-38
-14	57	-54
-13	173	166
-12	164	153
-11	205	198
-10	25	-6
-9	314	304
-8	22	21
-7	95	96
-6	333	-329
-5	91	79
-4	85	-88
-3	354	-342
-2	103	-113
-1	723	-723
0	435	384
1	553	-660
2	104	110
3	663	-643
4	111	-87
5	232	-217
6	361	344
7	94	79
8	34	16
9	392	368
10	139	144
11	214	204
12	252	-266
13	133	140
14	41	41
15	79	78
16	58	-55
17	9*	-18
18	13	-9

H, 8, 1

-18	3*	8
-17	74	73
-16	19	-19
-15	29	29
-14	35	30
-13	163	150
-12	63	67
-11	151	146
-10	287	286
-9	242	-248
-8	22	22
-7	115	-111
-6	113	111
-5	535	-489
-4	59	-67
-3	455	-461
-2	307	285
-1	389	-374
0	532	-633
1	358	348
2	399	-414
3	165	165
4	332	-337
5	567	572
6	237	212
7	447	428
8	83	-64
9	273	267
10	151	134
11	47	-40
12	153	173
13	14	-5
14	97	85
15	123	-119
16	13*	9
17	52	-67
18	7*	-5

H, 9, 1

-18	67	72
-17	21	-19
-16	37	34
-15	21	-12
-14	96	89
-13	77	-68
-12	46	40
-11	195	191
-10	143	132
-9	286	-281
-8	308	-296
-7	20	20
-6	344	-368
-5	72	-68
-4	460	-453
-3	27	28
-2	487	-483
-1	198	190
0	148	-159
1	398	388
2	78	69
3	38	44
4	486	503
5	45	-42
6	384	376
7	128	122
8	336	318
9	158	-147
10	63	73
11	26	21
12	22	13
13	85	-88
14	158	-153
15	20	11
16	55	-56
17	23	-24

H, 10, 1

-17	8*	2
-16	19	14
-15	46	51
-14	84	-83
-13	54	56
-12	118	-104
-11	43	43
-10	108	-102
-9	30	-28
-8	184	-186
-7	251	-248
-6	348	-350
-5	51	-46
-4	180	184
-3	340	-334
-2	164	168
-1	170	164
0	490	495
1	203	-192
2	345	353
3	395	371
4	111	114
5	38	-33
6	86	-66
7	310	309
8	138	-138
9	29	28
10	179	-170
11	70	62
12	119	-128
13	95	-97
14	134	-144
15	25	-25
16	14	-9

H, 11, 1

-16	10	12

H, 11, 1

-15	57	-61
-14	41	-38
-13	43	-41
-12	16	-10
-11	109	-111
-10	32	27
-9	39	-36
-8	93	92
-7	451	-439
-6	100	-86
-5	169	162
-4	102	105
-3	134	135
-2	103	100
-1	434	436
0	47	-49
1	335	325
2	22	8
3	171	158
4	132	-123
5	118	121
6	59	39
7	164	-151
8	23	22
9	79	-70
10	16	-6
11	274	-287
12	28	38
13	26	-21
14	33	36
15	89	-98
16	13	-10

H, 12, 1

-15	41	-38
-14	38	-34
-13	89	-87
-12	13*	11
-11	14*	5
-10	132	-129
-9	13*	-5
-8	61	-57
-7	77	84
-6	100	-97
-5	168	165
-4	83	-85
-3	396	388
-2	237	240
-1	266	-254
0	323	327
1	135	121
2	169	176
3	231	-226
4	67	66
5	104	-104
6	95	95
7	331	-335
8	46	-28
9	28	19
10	149	-145
11	22	-26
12	39	-38
13	96	95
14	83	-89
15	28	31

H, 13, 1

-14	43	-41
-13	69	-74
-12	91	-88
-11	82	78
-10	18	-13
-9	28	-24
-8	101	104
-7	13	-6
-6	174	180
-5	109	-102
-4	218	219
-3	59	57
-2	245	251
-1	31	12
0	20	22
1	34	24
2	80	-78
3	32	20
4	187	-191
5	57	-55
6	281	-284
7	64	54
8	156	-159
9	15*	6
10	44	-56
11	76	81
12	17	-2
13	93	-99
14	85	89

H, 14, 1

-13	9*	1
-12	10*	-7
-11	47	-41
-10	110	108
-9	92	94
-8	101	102
-7	15	14
-6	46	40
-5	221	227
-4	118	-122
-3	115	113
-2	35	27
-1	99	95
0	164	-169
1	47	-36
2	150	-164
3	17	-18
4	141	-145
5	236	-229
6	53	46
7	52	-45
8	57	56
9	104	-103
10	117	119
11	17	8
12	27	30

H, 15, 1

-11	77	81
-10	21	12
-9	83	77
-8	67	-69
-7	67	68
-6	91	91
-5	18	-20
-4	31	25
-3	40	-41
-2	53	-58
-1	130	-135
0	21	-19
1	210	-210
2	60	61
3	136	-142
4	20	7
5	17	-19
6	79	-80
7	24	24
8	39	33
9	140	130
10	57	-58
11	37	47

H, 16, 1

-9	46	-46
-8	91	94
-7	21	-12
-6	19	-23
-5	57	-58
-4	18	15
-3	75	-80
-2	121	-121
-1	56	-48
0	35	-25
1	37	29
2	193	-192
3	55	55
4	11*	-8
5	113	114
6	81	-88
7	18	10
8	88	87
9	20	16

H, 17, 1

-7	34	-38
-6	77	-72
-5	10*	11
-4	55	-52
-3	30	24
-2	111	-119
-1	51	-45
0	20	-20
1	27	-21
2	62	65
3	11*	-7
4	79	78
5	62	-61
6	117	116

H, 18, 1

-3	40	-41
-2	82	83
-1	73	-77
0	17	-18
1	10	12
2	81	84

H, 0, 2

-20	32	-58
-18	12	-5
-16	11*	-14
-14	45	47
-12	64	67
-10	383	409
-8	387	388
-6	447	426
-4	66	97
-2	62	-72
0	1356	-1307
2	1037	-1001
4	890	-840
6	79	-78
8	39	46
10	366	368
12	146	161
14	420	427
16	128	123
18	107	-122

H, 1, 2

-20	37	-38
-19	9*	6
-18	85	90
-17	51	-57
-16	41	40
-15	17	8
-14	147	147
-13	40	36
-12	29	23
-11	165	179
-10	202	190
-9	291	281
-8	223	-203
-7	523	495
-6	264	-234
-5	193	200
-4	413	-429
-3	434	-418
-2	355	-355
-1	525	-536
0	375	-369
1	1353	-1011
2	171	-164
3	259	-241
4	543	524
5	85	-116
6	833	793
7	101	-107
8	327	346
9	262	270
10	115	117
11	387	402
12	257	261
13	159	157
14	108	-119
15	157	166
16	23	-18
17	33	-39
18	97	-99
19	64	-74

H, 2, 2

-20	3*	-2
-19	17	-19
-18	29	26
-17	69	64
-16	17	-13
-15	31	24
-14	43	-52
-13	213	229
-12	34	41
-11	135	178
-10	152	-152
-9	13	5
-8	435	381
-7	939	-782
-6	161	-148
-5	433	-443
-4	33	28
-3	893	-902
-2	243	-245
-1	615	-614
0	23	-28
1	175	-133
2	153	-122
3	675	616
4	293	257
5	574	591
6	71	82
7	577	584
8	24	-14
9	314	328
10	83	-88
11	124	132
12	223	234
13	241	-249
14	31	23
15	215	-226
16	13*	8
17	73	-70
18	51	-58
19	123	-125

H, 3, 2

-20	34	29
-19	61	-66
-18	32	-35
-17	135	135
-16	123	117
-15	55	61
-14	36	-28
-13	97	-100
-12	236	234
-11	306	-284
-10	72	74
-9	13*	-26
-8	18	-22
-7	278	-277
-6	508	-505
-5	306	-291
-4	695	-720
-3	447	427
-2	36	-55
-1	457	456
0	265	-257
1	315	320
2	44	-41
3	414	395
4	355	350
5	233	222
6	697	669
7	418	-382
8	379	377
9	96	-84
10	283	274
11	423	-442
12	72	-64
13	26	-21
14	131	-128
15	49	-49
16	163	-170
17	25	33
18	25	-27
19	11	-11

H, 4, 2

-19	58	64
-18	41	41
-17	41	-37
-16	12	10
-15	66	78
-14	46	49
-13	21	-14
-12	231	-224
-11	235	224
-10	111	-105
-9	158	-151
-8	367	-362
-7	76	-64
-6	184	-185
-5	59	-61
-4	239	-204
-3	64	56
-2	514	530
-1	236	-240
0	534	552
1	46	32
2	820	793
3	458	-419
4	384	382
5	807	753
6	358	326
7	47	37
8	241	-234
9	75	71
10	459	-493
11	153	162
12	259	-266
13	115	114
14	138	-134
15	15	11
16	89	-90
17	46	-53
18	11	1

H, 5, 2

-19	96	103

H, 5, 2

-18	29	29
-17	35	-29
-16	123	-120
-15	86	89
-14	24	-19
-13	178	-183
-12	23	19
-11	281	-263
-10	108	-105
-9	106	-113
-8	50	-55
-7	241	-263
-6	112	116
-5	455	-442
-4	79	86
-3	292	273
-2	249	253
-1	404	422
0	161	164
1	774	768
2	191	-167
3	823	819
4	226	-218
5	321	320
6	453	-448
7	33	31
8	47	-35
9	459	-449
10	247	-247
11	23	-13
12	19	-15
13	284	-302
14	53	55
15	73	-72
16	83	87
17	62	-60
18	18	17

H, 6, 2

-19	14	20
-18	13	5
-17	78	-89
-16	57	65
-15	194	-193
-14	55	-54
-13	19	23
-12	106	-110
-11	230	-227
-10	121	-117
-9	179	181
-8	85	-95
-7	255	242
-6	27	-32
-5	257	300
-4	133	-128
-3	634	631
-2	25	-15
-1	933	892
0	472	473
1	387	-341
2	280	269
3	241	-253
4	136	124
5	583	-587
6	113	-94
7	413	-416
8	24	21
9	458	-450
10	102	-100
11	63	55
12	179	-189
13	19	16
14	43	49
15	79	68
16	58	-59
17	83	82
18	3*	-3

H, 7, 2

-18	30	33
-17	52	60
-16	100	-105
-15	111	-117
-14	94	-94
-13	91	88
-12	73	-67
-11	148	134
-10	30	25
-9	196	200
-8	93	96
-7	32	40
-6	314	328
-5	77	69
-4	442	456
-3	99	-77
-2	560	562
-1	233	-244
0	379	356
1	284	-279
2	184	-184
3	214	-232
4	408	-391
5	98	-102
6	361	-367
7	56	48
8	352	-347
9	194	183
10	141	-148
11	20	4
12	38	39
13	111	114
14	131	140
15	43	-46
16	105	110
17	43	44

H, 8, 2

-18	8	7
-17	34	-33
-16	25	-26
-15	52	-52
-14	42	-46
-13	27	-21
-12	174	149
-11	45	42
-10	69	71
-9	167	-170
-8	316	318
-7	98	91
-6	212	207
-5	40	33
-4	45	-45
-3	195	223
-2	415	-413
-1	26	20
0	168	-191
1	67	78
2	478	-476
3	145	-130
4	210	-221
5	14	-20
6	142	-136
7	372	-359
8	170	159
9	115	-118
10	295	308
11	89	-86
12	219	224
13	55	60
14	59	60
15	16	-9
16	56	56
17	41	43

H, 9, 2

-17	13	-12
-16	48	38
-15	11*	-17
-14	70	-73
-13	49	-44
-12	70	57
-11	157	160
-10	19	24
-9	152	145
-8	65	56
-7	280	280
-6	169	-162
-5	39	38
-4	95	-91
-3	187	-185
-2	91	78
-1	267	-276
0	76	-82
1	304	-328
2	38	39
3	409	-401
4	71	68
5	236	-255
6	111	117
7	66	47
8	95	-101
9	144	146
10	142	150
11	277	279
12	51	-50
13	118	124
14	68	-71
15	113	119
16	64	-74

H, 10, 2

-17	52	51
-16	21	-19
-15	10*	7
-14	24	32
-13	39	34
-12	25	24
-11	140	137
-10	231	230
-9	83	79
-8	59	-46
-7	200	-200
-6	307	308
-5	186	-178
-4	132	-132
-3	305	-320
-2	61	-65
-1	51	-40
0	340	-339
1	32	-19
2	106	-121
3	204	201
4	300	-306
5	265	275
6	42	-47
7	266	288
8	27	30
9	105	106
10	131	121
11	124	134
12	68	66
13	37	-36
14	57	56
15	116	-124
16	10	13

H, 11, 2

-16	17	-14
-15	9*	-7
-14	105	104
-13	20	10
-12	37	33
-11	53	-46
-10	115	102
-9	53	52
-8	223	-229
-7	77	-71
-6	144	-155
-5	43	-39
-4	235	-244
-3	135	113
-2	483	-495
-1	55	57
0	43	-41
1	53	58
2	53	54
3	43	-38
4	295	307
5	55	57
6	195	193
7	59	-58
8	251	245
9	82	-83
10	62	72
11	12*	4
12	75	92
13	19	13
14	122	-129
15	31	-32

H, 12, 2

-15	3*	15
-14	13*	-24
-13	11*	18
-12	14*	-17
-11	19	2
-10	233	-211
-9	17	15
-8	12*	-2
-7	31	29
-6	155	-148
-5	274	-280
-4	93	102
-3	113	-116
-2	72	-77
-1	83	-74
0	373	387
1	113	-115
2	175	202
3	89	84
4	154	155
5	122	112
6	35	-22
7	142	143
8	45	-32
9	55	53
10	163	-165
11	94	110
12	23	-35
13	9*	4
14	43	-47

H, 13, 2

-14	52	-49
-13	61	-55
-12	53	57
-11	22	-14
-10	13*	17
-9	134	-108
-8	13	18
-7	153	-158
-6	19	-10
-5	12*	16
-4	52	47
-3	31	27
-2	31	-32
-1	145	142
0	13	15
1	193	187
2	67	80
3	262	275
4	83	-80
5	62	63
6	21	-0
7	35	-29
8	39	-36
9	84	-80
10	107	115
11	141	-150
12	24	-24
13	49	-46

H, 14, 2

-12	24	-29
-11	35	-34
-10	42	-49
-9	12*	-11
-8	133	-132
-7	100	96
-6	30	-26
-5	43	42
-4	38	31
-3	55	49
-2	92	97
-1	80	77
0	29	28
1	84	87
2	248	246
3	149	-145
4	12*	18
5	91	-92
6	99	106
7	130	-136
8	87	-82
9	14	-18
10	56	-54
11	25	-33

H, 15, 2

-11	9*	5
-10	22	-12
-9	85	-88
-8	16	27
-7	31	37
-6	81	82
-5	29	30
-4	121	126
-3	61	-63
-2	155	162
-1	30	9
0	38	-42
1	48	53
2	15	10
3	23	26
4	82	-78
5	23	19
6	226	-221
7	48	47
8	61	-75
9	20	-14
10	52	-60

H, 16, 2

-9	75	77
-8	14	-8
-7	19	-15
-6	42	43
-5	98	103
-4	44	45
-3	48	47
-2	82	-86
-1	132	142
0	97	-111
1	11*	-4
2	63	-62
3	18	4

H, 15, 2

4	27	26
5	127	-123
6	46	-53
7	65	-69
8	48	48

H, 17, 2

-6	13*	-1
-5	59	58
-4	39	38
-3	24	-21
-2	13*	-7
-1	98	-101
0	33	37
1	73	-72
2	33	31
4	25	-16

H, 3, 3

-19	22	25
-17	21	20
-15	93	-82
-13	173	-175
-11	319	333
-9	443	-460
-7	413	444
-5	212	216
-3	1266	1180
-1	213	-180
1	54	78
3	32	-27
5	231	-280
7	474	-476
9	341	-360
11	273	-281
13	107	124
15	223	239
17	92	92

H, 1, 3

-19	43	42
-18	36	-36
-17	122	-123
-16	11*	3
-15	134	135
-14	67	-71
-13	162	-162
-12	221	-231
-11	163	166
-10	62	-59
-9	42	47
-8	75	78
-7	205	179
-6	127	107
-5	109	117
-4	329	356
-3	513	-480
-2	733	716
-1	108	74
0	181	188
1	869	-812
2	186	-160
3	43	-32
4	153	-174
5	271	-277
6	381	-378
7	45	-38
8	464	-475
9	28	12
10	187	-195
11	417	434
12	163	-173
13	11*	15
14	132	138
15	143	146
16	128	146
17	17	-15
18	23	15

H, 2, 3

-19	8*	-7
-18	25	17
-17	25	19
-16	78	-84
-15	83	-87
-14	13	4
-13	47	37
-12	32	13
-11	231	-243
-10	399	384
-9	316	295
-8	299	299
-7	343	-325
-6	414	408
-5	275	289
-4	166	113
-3	35	-14
-2	65	-77
-1	238	243
0	511	-513
1	147	-135
2	791	-763
3	173	158
4	716	-669
5	158	-149
6	100	-116
7	18	-2
8	31	44
9	136	-139
10	303	317
11	117	-123
12	372	391
13	22	12
14	131	132
15	28	33
16	89	92
17	18	-19
18	9	6

H, 3, 3

-19	69	-74
-18	51	52
-17	68	69
-16	33	35
-15	91	-99
-14	92	96
-13	38	37
-12	93	95
-11	178	177
-10	165	159
-9	340	329
-8	35	-32
-7	231	226
-6	207	-206
-5	41	-25
-4	66	-68
-3	222	202
-2	518	-510
-1	263	-247
0	243	-234
1	472	-472
2	165	-160
3	680	-666
4	493	464
5	218	-207
6	414	374
7	245	-241
8	378	404
9	269	278
10	26	-28
11	165	175
12	118	119
13	184	197
14	24	-20
15	53	50
16	52	-48
17	88	90
18	49	-51

4, 4, 3

-18	55	53
-17	33	42
-16	51	-52
-15	17	-12
-14	14	9
-13	166	172
-12	46	-44
-11	18	20
-10	97	94
-9	71	69
-8	226	-214
-7	63	-70
-6	249	278
-5	30	-32
-4	161	-161
-3	439	-453
-2	45	44
-1	471	-459
0	367	-358
1	456	-459
2	119	99
3	172	-146
4	162	-136
5	40	-20
6	62	34
7	523	505
8	166	-165
9	613	584
10	117	-114
11	160	165
12	185	193
13	71	62
14	65	58
15	87	88
16	17	-8
17	67	-72
18	21	22
19	124	-134

H, 5, 3

-18	73	-77
-17	20	13
-16	123	124
-15	47	-43
-14	15	-11
-13	53	-51
-12	33	30
-11	68	-51
-10	63	63
-9	13*	-10
-8	105	84
-7	81	-77
-6	331	-312
-5	135	-128
-4	367	-390
-3	67	49
-2	223	-246
-1	292	268
0	516	-532
1	177	170
2	289	289
3	291	301
4	64	64
5	73	65
6	538	523
7	18	5
8	189	179
9	45	-42
10	282	304
11	113	-125
12	38	-43
13	33	-33
14	23	-19
15	43	-39
16	153	-154
17	43	-43

H, 7, 3

-18	67	76
-17	35	-38
-16	75	-73
-15	33	32
-14	65	74
-13	33	-35
-12	133	-116
-11	105	-98
-10	57	-68
-9	135	-189
-8	32	-26
-7	235	-223
-6	145	135
-5	213	-202
-4	112	122
-3	134	-96
-2	133	99
-1	339	337
0	53	68
1	329	331
2	223	-242
3	535	558
4	137	123
5	204	205
6	330	-328
7	25	-20
8	51	-48
9	105	-109
10	291	-285
11	151	-167
12	155	168
13	217	-229
14	13*	-3
15	73	-55
16	101	107

H, 8, 3

-17	13	14
-16	9*	8
-15	89	-82
-14	61	-66
-13	52	-50
-12	26	27
-11	199	-187
-10	185	-199
-9	106	117
-8	139	142
-7	11*	-11
-6	247	-260
-5	382	385
-4	99	90
-3	130	135
-2	82	-92
-1	264	265
0	246	238
1	111	105
2	16	18
3	33	-33
4	419	430
5	313	-310
6	12*	17
7	414	-416
8	45	-40
9	168	-161
10	24	-16
11	57	-55
12	17	24
13	48	-53
14	43	-40
15	139	114
16	85	-97

H, 9, 3

-16	12	10
-15	47	-47
-14	131	-134
-13	38	39
-12	50	51
-11	43	37
-10	113	-117
-9	112	104
-8	133	103
-7	12*	-13
-6	181	199
-5	64	-60
-4	218	216
-3	189	183
-2	356	366
-1	272	-273
0	98	84
1	11	9
2	146	152
3	73	-80
4	132	-137
5	34	31
6	254	-250
7	113	-108
8	432	-391
9	84	75
10	23	-20
11	58	68
12	50	-51
13	33	33
14	45	48
15	27	-29

H, 10, 3

-16	30	-31
-15	42	43
-14	13*	4

H, 13, 3

-13	78	-79
-12	38	27
-11	15	-7
-10	128	127
-9	213	-209
-8	32	15
-7	264	275
-6	243	248
-5	23	-11
-4	115	-126
-3	115	118
-2	11*	-3
-1	119	129
0	229	-232
1	153	156
2	314	-323
3	122	-122
4	153	-149
5	66	-72
6	47	-51
7	171	-158
8	46	-52
9	161	-159
10	155	155
11	58	-63
12	139	152
13	35	33
14	46	52

H, 11, 3

-15	24	20
-14	35	35
-13	49	-52
-12	25	-31
-11	68	62
-10	29	21
-9	119	116
-8	22	-30
-7	121	131
-6	53	-38
-5	157	156
-4	33	27
-3	83	-85
-2	99	-97
-1	112	-120
0	25	-14
1	352	-356
2	20	12
3	138	-129
4	77	76
5	138	-132
6	64	58
7	39	-40
8	38	-34
9	14	-9
10	27	-6
11	271	285
12	16	-7
13	93	102

H, 12, 3

-14	8*	-7
-13	99	98
-12	38	39
-11	52	-50
-10	44	53
-9	96	97
-8	48	45
-7	87	-82
-6	97	101
-5	21	-8
-4	19	11
-3	272	-272
-2	27	-27
-1	19	-8
0	163	-163
1	50	-39
2	63	-63
3	134	131
4	126	-124
5	104	96
6	66	-74
7	186	184
8	35	-40
9	65	64
10	36	27
11	62	66
12	97	106

H, 13, 3

-12	32	31
-11	29	-25
-10	36	23
-9	12*	-14
-8	69	-72
-7	16	-6
-6	11*	-15
-5	68	71
-4	156	-159
-3	11*	2
-2	189	-199
-1	73	-77
0	23	-16
1	117	112
2	47	-51
3	57	-56
4	106	102
5	25	-11
6	149	142
7	100	-109
8	166	173
9	32	30
10	29	27
11	68	-67

H, 14, 3

-11	56	59
-10	81	-70
-9	64	-60
-8	25	36
-7	26	14
-6	104	-109
-5	109	-111
-4	11*	27
-3	11*	-9
-2	11*	10
-1	222	-238
0	148	148
1	20	16
2	24	26
3	31	-30
4	142	153
5	96	98
6	12*	0
7	90	85
8	47	-47
9	71	78

H, 15, 3

-9	100	-95
-8	11*	4
-7	47	-42
-6	10*	-1
-5	28	-29
-4	10*	-3
-3	11	9
-2	10*	11
-1	10*	3
0	43	-39
1	133	142
2	11*	5
3	230	242
4	32	-27
5	25	-24
6	34	30
7	28	37

H, 16, 3

-6	10*	5
-5	76	73
-4	67	-71
-3	19	5
-2	52	55
-1	92	94
0	45	36
1	30	-32
2	127	120
3	11*	8
4	18	14
5	95	-97

H, 0, 4

-18	8*	10
-16	79	77
-14	140	-127
-12	134	122
-10	518	-537
-8	48	49
-6	582	-545
-4	120	117
-2	152	-153
0	330	373
2	241	234
4	584	580
6	121	122
8	65	53
10	218	-233
12	236	-259
14	67	-65
16	113	-118

H, 1, 4

-18	91	-92
-17	57	63
-16	116	115
-15	12	9
-14	236	-248
-13	12*	-6
-12	34	-35
-11	46	-45
-10	41	-49
-9	74	67
-8	56	57
-7	333	-317
-6	147	128
-5	151	-148
-4	77	97
-3	134	126
-2	525	484
-1	118	109
0	36	-36
1	240	243
2	321	298
3	313	285
4	230	-235
5	440	445
6	100	-105
7	46	39
8	446	-464
9	17	-12
10	71	66
11	201	-206
12	136	-143
13	153	-158
14	86	97
15	97	-95
16	28	-24

H, 2, 4

-18	44	38
-17	9*	-10
-16	33	-35
-15	13	3
-14	52	55
-13	13	-4
-12	47	-52
-11	139	-104
-10	293	279
-9	219	-209
-8	372	-349
-7	325	333
-6	259	280
-5	34	-37
-4	114	-143
-3	399	429
-2	242	231
-1	217	228
0	237	-175
1	487	481
2	293	285
3	251	-241
4	122	-128
5	124	-126
6	112	113
7	452	-444
8	95	93
9	372	-385
10	81	-83
11	103	-92
12	52	-51
13	39	-37
14	23	-24
15	55	58
16	3*	-3

H, 3, 4

-18	53	57
-17	52	-60
-16	62	-65
-15	59	75
-14	14	5
-13	113	-122
-12	144	-141
-11	21	19
-10	51	48
-9	92	-91
-8	99	-101
-7	222	229
-6	157	171
-5	11*	4
-4	253	278
-3	41	-29
-2	194	192
-1	14	-16
0	333	325
1	424	-423
2	153	-148
3	232	-215
4	131	114
5	352	-313
6	45*	-443
7	213	209
8	241	-245
9	174	-183
10	234	-243
11	153	175
12	14	22
13	112	113
14	33	-26
15	123	125
16	99	104

H, 4, 4

-18	29	-35
-17	23	19
-16	11	7
-15	32	-33
-14	29	-25
-13	36	-41
-12	68	72
-11	174	-187
-10	93	82
-9	229	236
-8	194	197
-7	151	-161
-6	132	92
-5	284	293
-4	375	378
-3	216	-216
-2	342	-360
-1	298	296
0	187	-202
1	146	-142
2	475	-475
3	411	405
4	257	-248
5	259	-260
6	128	-117
7	112	-111
8	37	45
9	27	-25
10	78	83
11	12*	-13
12	221	234
13	10*	13
14	178	187
15	39	-45
16	54	54

H, 5, 4

-17	54	56
-16	24	24
-15	79	-85
-14	36	34
-13	94	104
-12	53	55
-11	40	34
-10	31	-26
-9	197	198
-8	49	42
-7	57	58
-6	116	-118
-5	338	325
-4	88	-60
-3	145	130
-2	273	-273
-1	278	-280
0	139	-131
1	27	-32
2	204	212
3	616	-598
4	149	151
5	45	-45
6	51	45
7	211	-209
8	81	77
9	152	163
10	156	165
11	24	-15
12	24	-20
13	242	259
14	9*	-5
15	38	43

H, 6, 4

-17	26	-26
-16	15	10
-15	77	83
-14	23	-25
-13	12*	-6
-12	14	-3
-11	173	168
-10	86	-79
-9	125	-129

H, 6, 4

-8	71	77
-7	182	188
-6	28	24
-5	353	-368
-4	83	76
-3	52	45
-2	25	17
-1	751	-741
0	98	-102
1	93	90
2	151	-160
3	22	-21
4	184	-188
5	175	171
6	30	-26
7	258	249
8	83	-91
9	232	236
10	37	-38
11	122	134
12	48	47
13	20	6
14	73	80
15	21	-19

H, 7, 4

-16	54	57
-15	93	96
-14	16	-14
-13	56	-57
-12	13*	15
-11	27	30
-10	105	114
-9	128	-124
-8	13	15
-7	19	-18
-6	119	-124
-5	45	-36
-4	157	-155
-3	22	18
-2	184	-188
-1	106	86
0	438	-439
1	293	-298
2	93	93
3	531	526
4	164	159
5	29	34
6	134	135
7	53	47
8	213	203
9	157	-171
10	223	233
11	53	58
12	32	37
13	95	-92
14	32	35

H, 8, 4

-16	19	-14
-15	14	0
-14	64	67
-13	103	99
-12	69	-59
-11	131	-122
-10	21	31
-9	151	157
-8	242	-239
-7	134	-133
-6	12	18
-5	119	114
-4	82	-73
-3	313	-320
-2	117	132
-1	14	4
0	86	91
1	123	-125
2	347	336
3	202	198
4	213	203
5	12*	8
6	172	170
7	28	19
8	71	-65
9	127	129
10	85	-94
11	58	65
12	161	-163
13	45	52
14	68	-64

H, 9, 4

-15	26	-25
-14	17	28
-13	59	65
-12	63	-54
-11	124	-128
-10	33	32
-9	87	-94
-8	12*	-1
-7	75	-75
-6	36	32
-5	188	-186
-4	116	104
-3	90	86
-2	26	-6
-1	57	62
0	13	-11
1	166	167
2	92	-98
3	196	202
4	46	46
5	285	282
6	140	-138
7	84	-82
8	35	-22
9	13*	2
10	85	-89
11	172	-174
12	106	116
13	94	-95

H, 10, 4

-14	9*	-5
-13	65	-65
-12	48	45
-11	13*	8
-10	145	-153
-9	86	-81
-8	91	93
-7	95	102
-6	177	-199
-5	39	38
-4	54	51
-3	173	171
-2	130	-129
-1	159	155
0	119	120
1	11*	-3
2	39	-22
3	78	-76
4	309	319
5	15	5
6	44	42
7	240	-234
8	28	37
9	152	-156
10	29	-24
11	31	-37
12	42	-38

H, 11, 4

-13	19	25
-12	19	17
-11	12*	11
-10	100	-101
-9	40	-47
-8	41	45
-7	35	25
-6	34	37
-5	91	97
-4	127	127
-3	45	-53
-2	170	171
-1	69	-66
0	54	57
1	13	25
2	199	209
3	41	-33
4	104	-103
5	21	23
6	101	-99
7	41	40
8	246	-259
9	11*	5
10	10*	-10
11	45	47

H, 12, 4

-12	48	-49
-11	11*	-8
-10	95	90
-9	55	-56
-8	12*	-20
-7	53	51
-6	184	176
-5	55	58
-4	125	-134
-3	66	72
-2	103	109
-1	69	64
0	150	-155
1	78	75
2	57	-53
3	17	-17
4	221	-224
5	26	-11
6	24	-4
7	77	-75
8	13	8
9	112	-131
10	42	42

H, 13, 4

-10	32	29
-9	45	44
-8	42	-43
-7	57	55
-6	11*	7
-5	66	65
-4	20	15
-3	27	-22
-2	50	-41
-1	42	-41
0	25	25
1	156	-153
2	38	-34
3	92	-85
4	104	108
5	120	-122
6	60	-61
7	11*	-13
8	52	57

H, 14, 4

-8	77	82
-7	82	-84
-6	10*	9
-5	23	28
-4	90	93
-3	93	-91
-2	85	-88
-1	44	-41
0	29	35
1	47	-45
2	102	-104
3	101	106
4	53	-55
5	23	25
6	72	-80

H, 15, 4

-5	13*	-11
-4	53	-68
-3	32	38
-2	77	-82
-1	13*	-6
0	89	-86
1	55	46
2	53	51
3	57	-68

H, 3, 5

-15	23	-22
-13	122	124
-11	13*	-18
-9	134	135
-7	134	-115
-5	53	63
-3	397	-400
-1	137	-95
1	402	-397
3	363	352
5	23	25
7	296	308
9	215	215
11	198	193
13	52	79

H, 1, 5

-16	17	-12
-15	55	-62
-14	53	52
-13	133	109
-12	23	-14
-11	17	-23
-10	51	63
-9	74	-67
-8	14*	7
-7	99	-99
-6	85	-73
-5	34	46
-4	81	-85
-3	149	-162
-2	125	-122
-1	113	127
0	155	-159
1	374	352
2	255	-233
3	99	105
4	79	97
5	251	254
6	123	130
7	43	-41
8	153	158
9	133	106
10	79	82
11	213	-221
12	122	133
13	14	-8
14	25	-31

H, 2, 5

-16	13*	31
-15	31	34
-14	13	-15
-13	24	-15
-12	12*	-10
-11	109	109
-10	178	-170
-9	182	-176
-8	85	71
-7	125	130
-6	278	-283
-5	75	-64
-4	29	-14
-3	109	102
-2	128	-120
-1	178	-177
0	166	168
1	114	111
2	35	25
3	305	-290
4	451	415
5	121	126
6	186	188
7	47	-48
8	13*	-18
9	34	35
10	67	-77
11	25	-18
12	99	-109
13	10*	7
14	91	-92

H, 3, 5

-16	47	49
-15	63	66
-14	88	-90
-13	11*	-13
-12	87	82
-11	14	12
-10	99	-86
-9	187	-188
-8	17	22
-7	74	-75
-6	13*	-7
-5	38	-35
-4	136	146
-3	124	-105
-2	137	123
-1	19	-13
0	20	-10
1	59	71
2	275	252
3	366	345
4	149	-134
5	193	188
6	131	103
7	148	151
8	227	-253
9	138	-144
10	19	-11
11	11*	9
12	58	-53
13	133	-144
14	27	30

H, 4, 5

-16	9*	5
-15	47	-47
-14	34	35
-13	20	-24
-12	19	-11
-11	76	-73
-10	70	66
-9	42	-47
-8	186	-190
-7	143	-149
-6	276	286
-5	321	342
-4	227	-236
-3	43	52

H, 4, 5

-2	162	167
-1	263	259
0	147	-137
1	167	153
2	368	362
3	52	51
4	74	-67
5	208	-197
6	88	82
7	117	-123
8	55	56
9	217	-226
10	68	-72
11	141	-151
12	16	2
13	9*	2

H, 5, 5

-15	13	-17
-14	58	57
-13	33	-35
-12	76	-77
-11	14*	-11
-10	45	31
-9	126	128
-8	173	-170
-7	46	-50
-6	143	146
-5	123	118
-4	86	86
-3	137	124
-2	133	143
-1	263	-265
0	324	309
1	104	-98
2	219	-215
3	98	-93
4	71	76
5	25	-21
6	176	-185
7	143	-146
8	86	-87
9	50	48
10	285	-298
11	56	62
12	12	-3
13	74	81

H, 6, 5

-15	17	-23
-14	13*	-7
-13	21	18
-12	37	31
-11	41	39
-10	84	-80
-9	31	-30
-8	151	158
-7	61	-67
-6	45	-49
-5	26	25
-4	348	342
-3	166	175
-2	302	-301
-1	34	-25
0	64	-57
1	35	32
2	216	-232
3	87	82
4	83	-66
5	14*	-8
6	243	-223
7	38	38
8	24	16
9	85	-99
10	16	17
11	35	-42
12	104	114

H, 7, 5

-14	32	-39
-13	11*	-3
-12	29	21
-11	32	44
-10	45	-52
-9	40	42
-8	49	47
-7	42	44
-6	86	-79
-5	203	213
-4	12*	12
-3	86	76
-2	22	18
-1	143	-139
0	161	-141
1	87	-87
2	60	68
3	61	-68
4	13*	15
5	206	-202
6	138	130
7	109	-113
8	13*	-6
9	41	45
10	117	117
11	13	14
12	61	-76

H, 8, 5

-14	9*	8
-13	25	30
-12	65	-76
-11	53	46
-10	76	90
-9	14*	-11
-8	13*	-2
-7	51	45
-6	117	127
-5	187	-193
-4	26	-27
-3	18	15
-2	86	86
-1	173	-171
0	147	-145
1	120	-118
2	51	42
3	135	-139
4	177	-186
5	207	209
6	21	-24
7	104	110
8	62	-81
9	119	117
10	11	2
11	43	43

H, 9, 5

-13	13	-18
-12	34	35
-11	12*	-4
-10	51	59
-9	77	-75
-8	13*	-14
-7	12*	12
-6	45	-49
-5	31	-24
-4	59	-62
-3	20	-12
-2	59	-66
-1	17	11
0	198	-198
1	30	-22
2	124	-116
3	164	155
4	125	116
5	33	-46
6	35	28
7	46	44
8	206	214
9	98	-104
10	63	74

H, 10, 5

-12	20	20
-11	71	-61
-10	84	-81
-9	106	108
-8	27	-22
-7	107	-110
-6	20	-10
-5	81	84
-4	29	-20
-3	109	-111
-2	64	-64
-1	45	32
0	143	140
1	158	-156
2	69	65
3	77	73
4	174	168
5	74	-76
6	70	65
7	104	112
8	17	5
9	70	70

H, 11, 5

-10	36	-29
-9	15	1
-8	14	9
-7	45	-47
-6	45	44
-5	61	-60
-4	12*	-21
-3	13	-15
-2	12	-10
-1	18	-10
0	38	26
1	143	145
2	12*	-25
3	54	53
4	50	-47
5	164	158
6	13*	-0
7	22	-25
8	38	-39

H, 12, 5

-9	86	-82
-8	21	-26
-7	53	54
-6	30	-39
-5	29	-32
-4	28	-27
-3	143	150
-2	49	-55
-1	31	-35
0	41	44
1	121	114
2	56	59
3	71	-75
4	75	84
5	22	-26
6	35	42

H, 13, 5

-6	11*	-1
-5	11	-0
-4	72	78
-3	11*	-8
-2	52	54
-1	13	-13
0	55	65
1	52	-64
2	33	92
3	35	93
4	61	-68

H, 3, 6

-14	63	69
-12	85	-93
-10	52	55
-8	27	32
-6	195	200
-4	23	-33
-2	224	201
0	123	-109
2	44	-45
4	273	-273
6	44	-33
8	129	-132
10	22	25

H, 1, 6

-14	23	37
-13	13*	39
-12	13*	30
-11	17	5
-10	15*	5
-9	15*	3
-8	23	41
-7	15*	29
-6	17*	10
-5	43	41
-4	117	-115
-3	83	84
-2	53	-50
-1	12*	-9
0	52	-55
1	193	-188
2	283	-246
3	55	-63
4	53	47
5	53	-65
6	13*	-4
7	81	-82
8	153	161
9	54	-60
10	22	-25
11	57	75

H, 2, 6

-14	13*	-20
-13	73	67
-12	33	78
-11	15*	7
-10	63	-78
-9	13*	5
-8	15*	7
-7	17*	-33
-6	55	-52
-5	51	52
-4	113	118
-3	155	-155
-2	99	-92
-1	93	-93
0	37	30
1	94	-91
2	163	-163
3	15*	8
4	123	121
5	35	38
6	55	-68
7	145	148
8	12	-9
9	149	158
10	13	13
11	62	59

H, 3, 6

-13	24	20
-12	64	41
-11	15*	-7
-10	15*	-15
-9	32	-40
-8	16*	0
-7	15*	3
-6	46	50
-5	52	-42
-4	34	-36
-3	27	29
-2	122	-130
-1	22	29
0	134	-134
1	136	127
2	35	-26
3	15*	-10
4	62	-51
5	142	144
6	164	175
7	32	20
8	44	43
9	13*	-14
10	130	138

H, 4, 6

-13	34	-33
-12	16*	40
-11	62	91
-10	15*	25
-9	92	-88
-8	157	-162
-7	99	107
-6	13*	10
-5	132	-110
-4	69	-80
-3	63	54
-2	67	-60
-1	43	-40
0	57	50
1	83	-89
2	177	172
3	135	-136
4	114	113
5	48	47
6	132	129
7	15	19
8	45	43
9	13*	0
10	9*	-6

H, 5, 6

-13	56	-25
-12	39	3
-11	22	36
-10	15*	1
-9	37	-55
-8	58	-72
-7	96	-110
-6	13*	-16
-5	27	-31
-4	174	168
-3	81	-68
-2	14	-23
-1	58	61
0	67	62
1	69	-68
2	88	78
3	154	152
4	33	-29
5	133	103
6	35	-38
7	105	139

H,5,6

8	39	-43
9	17	-19
10	61	-54

H,6,6

-12	15*	16
-11	69	-87
-10	15*	-18
-9	33	56
-8	15*	-7
-7	118	-107
-6	15	-19
-5	183	182
-4	12*	-14
-3	21	-18
-2	43	37
-1	134	134
0	12*	-3
1	29	29
2	45	49
3	112	100
4	48	-43
5	68	-61
6	84	92
7	13	-12
8	41	46
9	125	-134

H,7,6

-11	15*	0
-10	17*	-14
-9	48	47
-8	29	-43
-7	15*	1
-6	13*	12
-5	12*	-6
-4	71	66
-3	16	-4
-2	69	73
-1	12*	-14
0	35	40
1	58	61
2	41	38
3	137	-134
4	35	27
5	27	28
6	70	-74
7	66	-68
8	74	-76

H,8,6

-10	15*	-5
-9	80	-92
-8	86	76
-7	33	54
-6	25	-50
-5	29	-33
-4	70	71
-3	85	83
-2	46	43
-1	44	-35
0	53	-54
1	167	176
2	138	-133
3	65	-61
4	57	-50
5	13*	14
6	129	-130
7	17	-11

H,9,6

-9	15*	21
-8	30	-15
-7	16*	49
-6	40	50
-5	16	32
-4	14*	-21
-3	18	35
-2	50	-47
-1	45	44
0	41	-26
1	82	-76
2	34	44
3	76	-84
4	12	-3
5	161	-163
6	69	66

H,10,6

-7	15*	14
-6	58	51
-5	32	14
-4	14*	-3
-3	89	-110
-2	14*	31
-1	38	-45
0	22	-20
1	73	-52
2	58	50
3	12*	17
4	109	-114

H,11,6

-5	43	-9
-4	26	-35
-3	14*	4
-2	70	-72
-1	15*	11
0	19*	-16
1	12*	33
2	72	-57

H,0,7

-9	123	-66
-7	116	24
-5	118	-120
-3	163	151
-1	34	20
1	77	73
3	81	14
5	47	-14

H,1,7

-10	56	-33
-9	83	30
-8	22*	-10
-7	98	-40
-6	29*	13
-5	55	70
-4	21*	-3
-3	14*	-19
-2	110	122
-1	93	94
0	17*	17
1	134	-135
2	20*	34
3	82	48
4	17*	13
5	153	-167
6	14*	-5

H,2,7

-9	47	61
-8	44	-27
-7	131	-85
-6	174	123
-5	21*	66
-4	14*	-25
-3	17	-31
-2	15	30
-1	17	39
0	15*	11
1	15*	-25
2	73	-77
3	37	31
4	73	-95
5	57	18
6	54	-65

H,3,7

-9	17*	-18
-8	125	15
-7	35*	88
-6	153	-89
-5	71	-25
-4	14*	33
-3	31	59
-2	43	-60
-1	14*	-19
0	15*	-15
1	51	63
2	83	-97
3	131	-112
4	55	67
5	14*	-37
6	13*	-41

H,4,7

-8	23*	51
-7	133	64
-6	21*	-75
-5	43	-45
-4	43	60
-3	13*	-14
-2	19	5
-1	38	-36
0	28	30
1	33	-42
2	16*	-48
3	57	-68
4	17*	-18
5	17*	7

H,5,7

-8	62	-50
-7	28*	-12
-6	108	72
-5	18*	-10
-4	52	-75
-3	15*	-24
-2	14*	21
-1	15*	17
0	112	-128
1	17*	9
2	16*	31
3	13*	-12
4	21	-54

H,6,7

-6	49	60
-5	18*	-16
-4	133	-116
-3	63	-22
-2	54	22
-1	14*	-29
0	92	55
1	43	-27
2	17*	35
3	18*	9

H,7,7

-4	60	42
-3	29	-44
-2	32	-38
-1	55	5
0	139	153
1	17*	15

b) p-Chlor-phenyl-diphenylphosphin-oxid

Die Zahlenwerte entsprechen H, 10· $|F_o|$ und 10· F_c.
Unbeobachtete Reflexe sind durch * gekennzeichnet.

H,0,0

2	787	-752
4	319	-312
6	77	69
8	246	253
10	301	-296
12	48	-41
14	29	-23
16	16*	-4
18	55	59
20	31	22

H,0,-1

-19	51	-50
-17	75	-69
-15	97	-93
-13	274	-276
-11	139	140
-9	81	-88
-7	360	373
-5	329	341
-3	85	-65
-1	325	-297
1	1057	1048
3	1655	-1671
5	424	-414
7	59	-50
9	383	367
11	12*	-8
13	75	68
15	24	-26
17	16*	2
19	14*	12

H,0,-2

-18	98	-94
-16	53	49
-14	226	225
-12	115	-120
-10	133	131
-8	30	-27
-6	46	52
-4	436	-443
-2	383	-392
0	761	-764
2	206	193
4	50	34
6	199	189
8	16*	-2
10	172	170
12	37	-40
14	24	26
16	13*	6
18	29	26
20	20	-25

H,0,-3

-17	18	14
-15	152	153
-13	105	103
-11	119	-119
-9	31	-30
-7	133	-135
-5	22	-12
-3	45	24
-1	168	-154
1	489	-486
3	757	766
5	45	-41
7	298	302
9	373	-367
11	371	374
13	69	-66
15	31	-30
17	25	28
19	24	18

H,0,-4

-16	24	-21
-14	46	55
-12	100	-102
-10	127	-128
-8	13*	-13
-6	96	-99
-4	268	269
-2	62	-62
0	140	145
2	129	-133
4	202	202
6	370	-356
8	183	185
10	405	-413
12	140	140
14	125	-116
16	51	48
18	21	-8

H,0,-5

-13	11*	5
-11	79	77
-9	47	47
-7	136	131
-5	16*	-15
-3	386	389
-1	232	-234
1	59	56
3	228	-224
5	104	104
7	95	-99
9	80	82
11	70	-72
13	86	81
15	38	-36
17	27	25

H,0,-6

-10	34	24
-8	43	-44
-6	64	72
-4	132	-121
-2	44	49
0	87	-77
2	149	146
4	93	-93
6	124	126
8	17	-4
10	28	27
12	74	-72
14	56	58

H,0,-7

-5	38	-25
-3	22	-19
-1	30	16
1	19	-22
3	99	98
5	100	-101
7	39	40
9	40	-37

H,1,0

2	34	-17
3	162	178
4	1308	-1341
5	327	-323
6	304	273
7	206	-211
8	552	-539
9	100	-105
10	183	188
11	31	27
12	180	-177
13	70	-69
14	159	162
15	120	-122
16	62	-58
17	62	66
18	73	61
19	16	-6
20	52	-49

H,1,-1

-20	20	19
-19	63	56
-18	53	-51
-17	94	-96
-16	13*	5
-15	61	52
-14	80	-80
-13	15*	-5
-12	70	65
-11	343	363
-10	43	35
-9	51	57
-8	100	111
-7	185	189
-6	48	-22
-5	60	47
-4	454	477
-3	120	98
-2	739	739
-1	412	-451
0	127	103
1	623	598
2	234	-260
3	183	168
4	997	-995
5	426	-399
6	283	256
7	768	735
8	120	-108
9	35	36
10	62	-51
11	182	165
12	57	57
13	142	-143
14	13*	-7
15	60	53
16	31	24
17	61	-56
18	67	66
19	51	53
20	17	-20

H,1,-2

-19	36	-41
-18	41	40
-17	52	-52
-16	63	-61
-15	63	60
-14	49	56
-13	39	35
-12	211	-216
-11	195	199
-10	40	34
-9	98	101
-8	63	-65
-7	62	-58
-6	452	-452
-5	144	126
-4	241	-247
-3	109	91
-2	210	206
-1	604	-607
0	158	170
1	242	-252
2	41	39
3	326	-317
4	72	84
5	83	89
6	43	39
7	275	264
8	135	122
9	56	64
10	165	-158
11	67	68
12	63	57
13	14	-1
14	67	-63
15	13*	3
16	13*	-7
17	15*	-17
18	54	-53
19	13*	14
20	32	30

H,1,-3

-17	27	27
-16	65	67
-15	64	-62
-14	94	95
-13	101	104
-12	62	-62
-11	283	-284
-10	35	-34
-9	64	60
-8	208	-209
-7	39	-42
-6	125	-126
-5	42	52
-4	45	-63
-3	233	-228
-2	219	-219
-1	527	513
0	28	10
1	254	-224
2	385	384
3	505	479
4	93	101
5	11*	1
6	23	-13
7	35	-30
8	41	36
9	73	70
10	24	11
11	78	-73
12	143	-134
13	144	142
14	17*	-15
15	115	-117
16	24	23
17	83	77
18	17	-16
19	33	-35

H,1,-4

-16	47	46
-15	33	-23
-14	85	-83
-13	47	-47
-12	64	61
-11	95	-100
-10	183	-190
-9	17*	-14
-8	255	268
-7	41	-43
-6	47	-48
-5	193	200
-4	157	155
-3	44	45
-2	183	-186
-1	53	73
0	134	103
1	83	68
2	313	-293
3	141	135
4	73	73
5	33	-39
6	74	-71
7	159	-162
8	49	-39
9	121	128
10	27	8
11	14*	-13
12	14*	5
13	24	-22
14	174	175
15	14*	4
16	105	-105
17	31	31
18	72	71

H,1,-5

-13	48	-46
-12	40	40
-11	156	160
-10	21	-21
-9	93	-96
-8	47	45
-7	100	99
-6	61	61
-5	115	-117
-4	79	83
-3	24	20
-2	112	-112
-1	257	-253
0	17	-6
1	84	-86
2	20	-13
3	88	95
4	19	-15
5	87	-90
6	54	-51
7	15*	10
8	14*	5
9	37	30
10	14*	27
11	15	-3
12	38	-40
13	81	-77
14	23	29
15	53	54
16	14*	-11

H,1,-6

-13	73	82
-9	17*	-11
-8	94	-86
-7	17*	-11
-6	38	36
-5	13*	16
-4	63	-51
-3	13*	-6
-2	175	174
-1	124	-125
0	32	-36
1	14*	-5
2	14*	-14
3	25	23
4	74	70
5	13*	-3
6	13*	-21
7	13*	2
8	15*	-15
9	13*	-5
10	13*	3
11	12*	-3
12	24	-14
13	38	30
14	20	-15

H,1,-7

-5	111	103

H, 1, -7

-4	14*	-11
-3	61	-64
-2	14*	-12
-1	105	100
0	12*	-3
1	80	-76
2	68	67
3	44	41
4	18	-13
5	38	-31
6	13*	7
7	33	38
8	11*	4
9	21	-15
10	19	-18

H, 2, 0

0	484	-493
1	271	247
2	481	452
3	137	-142
4	1225	-1215
5	397	-400
6	208	209
7	127	-138
8	215	-218
9	98	91
10	124	123
11	111	-119
12	118	-118
13	193	191
14	39	-32
15	17*	-2
16	19	16
17	23	15
18	12*	-15
19	29	28
20	13*	9

H, 2, -1

-19	11*	-4
-18	48	-48
-17	25	-27
-16	13*	8
-15	23*	23
-14	44	42
-13	158	156
-12	104	-108
-11	43	-38
-10	278	263
-9	106	114
-8	76	69
-7	36	-18
-6	239	246
-5	393	403
-4	836	-839
-3	610	-608
-2	183	150
-1	1279	1278
0	719	-757
1	301	-301
2	392	-416
3	342	-338
4	713	-720
5	583	-585
6	72	70
7	365	375
8	346	344
9	94	-84
10	78	-78
11	111	-108
12	67	65
13	47	-45
14	103	103
15	32	32
16	61	-62
17	49	54
18	16*	-21
19	20	17
20	11*	6

H, 2, -2

-19	56	54
-18	39	-41
-17	15	-23
-16	18*	-8
-15	109	104
-14	13*	0
-13	184	185
-12	203	207
-11	13*	0
-10	74	-68
-9	32	-37
-8	52	60
-7	139	-147
-6	85	86
-5	233	-242
-4	298	286
-3	396	-400
-2	117	-118
-1	51	35
0	60	-47
1	232	236
2	274	-285
3	383	396
4	24	22
5	38	42
6	166	-166
7	492	504
8	374	368
9	24	-9
10	138	-143
11	100	-92
12	39	33
13	79	-81
14	44	-43
15	39	41
16	14*	-6
17	28	-23
18	13*	12
19	26	23
20	10*	3

H, 2, -3

-17	13*	-14
-16	12*	-6
-15	33	33
-14	13*	12
-13	25	22
-12	162	-162
-11	95	-94
-10	143	-143
-9	99	-97
-8	37	-37
-7	14*	0
-6	74	-68
-5	157	-157
-4	247	245
-3	136	135
-2	305	302
-1	155	-160
0	175	181
1	214	221
2	13	-3
3	42	-10
4	59	-41
5	233	244
6	134	-138
7	305	-300
8	78	-88
9	280	276
10	193	-188
11	234	-233
12	46	49
13	47	43
14	14*	-9
15	75	-74
16	43	41
17	26	13
18	34	-31
19	14*	-6

H, 2, -4

-16	12*	2
-15	27	-23
-14	27	-26
-13	13*	-12
-12	48	-48
-11	29	-36
-10	66	-67
-9	126	122
-8	48	47
-7	185	180
-6	82	81
-5	14*	5
-4	112	-108
-3	217	213
-2	283	293
-1	259	-256
0	191	-179
1	33	25
2	245	243
3	143	-143
4	104	-113
5	112	120
6	272	275
7	229	-239
8	300	-310
9	108	106
10	264	266
11	44	38
12	44	-43
13	45	-46
14	56	49
15	27	-22
16	44	-39
17	11*	3
18	36	32

H, 2, -5

-13	16*	-15
-12	31	24
-11	19	-21
-10	49	47
-9	14	13
-8	84	89
-7	50	-51
-6	42	-35
-5	123	128
-4	160	-149
-3	258	-258
-2	101	112
-1	131	127
0	91	-89
1	151	-149
2	68	67
3	101	112
4	53	-60
5	77	-85
6	132	137
7	121	123
8	107	-115
9	163	-161
10	104	112
11	95	100
12	15*	-2
13	30	-28
14	21	19
15	35	33
16	11*	-11

H, 2, -6

-10	2?	26
-9	54	-51
-8	12*	-8
-7	73	-66
-6	51	-53
-5	32	-32
-4	137	109
-3	33	-33
-2	143	-149
-1	15*	-13
0	21*	13
1	13*	2
2	98	-94
3	73	74
4	103	106
5	43	-49
6	59	-63
7	33	37
8	13*	5
9	19	16
10	53	-59
11	12*	7
12	67	66
13	39	-43
14	13	-20

H, 2, -7

-5	11*	6
-4	35	33
-3	14*	18
-2	25	29
-1	32	-32
0	12*	-8
1	33	30
2	12*	-1
3	27	-25
4	36	36
5	53	73
6	59	-63
7	67	-67
8	27	25
9	49	46

H, 3, 0

1	754	712
2	581	655
3	35	-26
4	594	-597
5	122	-123
6	599	-592
7	217	225
8	227	215
9	59	60
10	175	-181
11	157	161
12	272	269
13	59	-67
14	13*	-3
15	52	60
16	73	72
17	53	-52
18	42	-38
19	67	67
20	42	41

H, 3, -1

-19	51	-57
-18	52	63
-17	35	34
-16	123	-126
-15	13	-13
-14	11*	11
-13	111	117
-12	80	-85
-11	75	-79
-10	302	311
-9	411	416
-8	364	-373
-7	266	-263
-6	347	-355
-5	46	42
-4	491	469
-3	282	-298
-2	680	-673
-1	1140	-1170
0	191	-194
1	186	-223
2	104	124
3	345	-360
4	145	144
5	132	120
6	431	-407
7	193	-171
8	478	475
9	407	402
10	73	61
11	59	-57
12	32	-37
13	116	114
14	97	-98
15	40	-39
16	25	24
17	30	19
18	64	-60
19	36	-36
20	27	33

H, 3, -2

-18	26	-29
-17	18	18
-16	84	84
-15	13*	5
-14	89	89
-13	98	97
-12	138	143
-11	207	-214
-10	137	-134
-9	13*	-8
-8	53	-57
-7	357	-361
-6	282	-302
-5	72	80
-4	133	-140
-3	55	62
-2	21	-7
-1	37	-16
0	30	26
1	223	237
2	273	-244
3	279	272
4	414	425
5	207	-210
6	306	305
7	82	-80
8	81	-84
9	111	110
10	18	-14
11	167	-160
12	124	-128
13	61	-53
14	83	83
15	48	49
16	64	-60
17	63	62
18	48	50
19	53	-58
20	32	-27

H, 3, -3

-17	43	-45
-16	12*	-9
-15	36	36
-14	13*	0

H, 3, -3

-13	48	-46
-12	74	73
-11	37	-33
-10	121	-124
-9	237	-245
-8	129	139
-7	147	145
-6	158	154
-5	46	-40
-4	274	272
-3	365	366
-2	113	-114
-1	163	173
0	46	-50
1	113	108
2	228	-224
3	238	-228
4	115	103
5	163	148
6	65	-65
7	93	-85
8	21	18
9	187	-188
10	102	99
11	106	-99
12	44	43
13	15*	-8
14	29	25
15	68	69
16	15*	15
17	73	-75
18	29	26
19	46	51

H, 3, -4

-15	46	47
-14	21	24
-13	38	25
-12	85	-87
-11	59	60
-10	114	114
-9	175	-184
-8	34	38
-7	234	245
-6	288	296
-5	150	-154
-4	118	-122
-3	56	-61
-2	253	251
-1	198	-193
0	171	-170
1	58	55
2	15	16
3	55	-48
4	113	-116
5	57	-63
6	111	-112
7	91	96
8	89	89
9	107	-113
10	74	-74
11	26	-24
12	69	63
13	83	-81
14	48	-45
15	54	54
16	44	41
17	31	-26
18	42	-45

H, 3, -5

-13	69	67
-12	12*	-0
-11	36	-42
-10	34	42
-9	174	173
-8	93	-92
-7	76	-75
-6	137	146
-5	16*	-18
-4	113	-113
-3	187	-180
-2	162	161
-1	68	69
0	102	-106
1	13*	3
2	25	12
3	55	46
4	58	56
5	32	-31
6	21*	-23
7	16*	9
8	22	16
9	123	121
10	40	-41
11	33	-29
12	81	77
13	26	25
14	54	-58
15	45	-46
16	35	37

H, 3, -6

-10	52	-52
-9	21	-22
-8	12*	5
-7	12*	6
-6	138	-136
-5	48	45
-4	26	29
-3	57	-59
-2	58	-54
-1	83	83
0	49	47
1	14*	15
2	45	43
3	45	43
4	13*	8
5	19*	-4
6	45	-42
7	28	28
8	24	28
9	26	-23
10	28	27
11	13*	1
12	21	-24
13	12*	5

H, 3, -7

-5	19	-24
-4	59	56
-3	69	64
-2	40	-43
-1	57	-59
0	16*	8
1	30	30
2	30	-22
3	23	-19
4	26	26
5	42	40
6	52	-51
7	60	-57
8	11*	0
9	25	21

H, 4, 0

0	100	80
1	969	-940
2	326	-330
3	209	-214
4	58	-63
5	307	-313
6	286	-272
7	59	58
8	499	491
9	376	-372
10	183	175
11	87	91
12	78	73
13	28	26
14	60	-63
15	21*	23
16	31	-30
17	13*	-2
18	15	-5
19	12*	-1
20	13	-18

H, 4, -1

-19	20	-12
-18	30	29
-17	19	18
-16	16*	-1
-15	71	62
-14	29	-31
-13	15*	5
-12	208	207
-11	37	30
-10	30	19
-9	188	-183
-8	520	518
-7	135	128
-6	510	-503
-5	919	-915
-4	263	243
-3	40	11
-2	167	-177
-1	138	-141
0	373	370
1	839	879
2	78	-84
3	178	187
4	64	-55
5	99	102
6	30	17
7	156	153
8	506	510
9	218	220
10	22	-21
11	91	-91
12	21	12
13	74	-69
14	35	-36
15	26	-17
16	18*	11
17	27	-24
18	17	20
19	25	27
20	13	-11

H, 4, -2

-18	13	-4
-17	33	37
-16	18	-11
-15	14*	-12
-14	17*	20
-13	91	-87
-12	69	-61
-11	91	-91
-10	250	-252
-9	17	-16
-8	116	-110
-7	67	-62
-6	196	185
-5	655	-651
-4	161	-146
-3	367	370
-2	326	324
-1	65	-49
0	73	89
1	124	129
2	313	327
3	83	-81
4	194	-189
5	19	9
6	17	17
7	51	54
8	111	-133
9	113	112
10	93	95
11	174	-180
12	133	-138
13	27	24
14	79	79
15	43	-46
16	20	-17
17	29	26
18	14*	9
19	42	-41

H, 4, -3

-17	39	-36
-16	12*	-8
-15	18	-14
-14	14*	16
-13	67	68
-12	37	-33
-11	64	-63
-10	163	-160
-9	99	-107
-8	37	39
-7	254	250
-6	95	97
-5	254	261
-4	59	-57
-3	91	-79
-2	111	109
-1	23	25
0	80	-77
1	213	-206
2	354	360
3	135	-93
4	13*	-3
5	195	-205
6	139	141
7	99	95
8	184	-186
9	113	-117
10	177	179
11	43	37
12	81	-81
13	41	-44
14	23	24
15	139	115
16	13	-14
17	43	-43
18	41	39
19	21	18

H, 4, -4

-15	13	16
-14	57	62
-13	43	-41
-12	97	92
-11	23	-15
-10	13*	10
-9	13*	-13
-8	51	58
-7	102	102
-6	35	38
-5	233	235
-4	59	68
-3	334	-305
-2	269	-261
-1	185	185
0	21	-6
1	193	-192
2	343	-348
3	152	152
4	275	278
5	224	-225
6	88	-93
7	125	128
8	88	94
9	194	-196
13	46	-45
11	139	147
12	38	35
13	24	31
14	13*	-16
15	25	22
16	25	21
17	27	-17
18	25	-26

H, 4, -5

-13	38	38
-12	24	25
-11	29	-24
-13	63	66
-9	49	-41
-8	43	-42
-7	15*	-1
-6	16*	-17
-5	131	-121
-4	45	45
-3	69	68
-2	322	-320
-1	14*	-6
0	96	96
1	137	105
2	146	-142
3	98	-103
4	151	154
5	284	283
6	239	-214
7	163	-166
8	147	130
9	26	25
13	44	-57
11	32	-35
12	14*	12
13	12*	6
14	32	-29
15	25	-25
16	10*	-3

H, 4, -6

-9	13*	-1
-8	15*	-11
-7	18	-18
-6	21	21
-5	54	-50
-4	14*	-9
-3	89	94
-2	132	90
-1	53	46
0	37	27
1	22	18
2	24	-23
3	44	-45
4	19	-22
5	88	85
6	73	76
7	69	-73
8	116	-114
9	59	62
13	53	54
11	69	-69
12	12*	8
13	36	35

H, 4, -7

-4	24	17
-3	27	-27

H, 4, -7

-2	38	33
-1	12*	19
0	32	-28
1	14*	1
2	14*	5
3	14	9
4	32	-27
5	44	-36
6	53	52
7	46	42
8	47	-39

H, 5, 0

1	922	-910
2	111	111
3	245	-247
4	68	75
5	12*	1
6	124	123
7	247	-247
8	82	-77
9	414	412
10	33	26
11	69	-73
12	83	-83
13	146	146
14	24	-16
15	109	-113
16	42	-42
17	43	44
18	45	46
19	64	-62

H, 5, -1

-19	25	18
-18	22	-26
-17	41	-37
-16	121	116
-15	72	69
-14	19	15
-13	162	-159
-12	282	286
-11	87	86
-10	171	-172
-9	37	-36
-8	22	0
-7	27	-27
-6	284	-286
-5	79	-55
-4	343	-336
-3	63	64
-2	174	149
-1	591	594
0	59	-39
1	279	-268
2	426	448
3	88	-79
4	79	89
5	145	-143
6	187	199
7	16	-11
8	45	41
9	79	-76
10	111	105
11	72	72
12	232	-234
13	81	-80
14	46	42
15	48	46
16	65	-64
17	43	-37
18	63	62
19	23	22

H, 5, -2

-18	10*	11
-17	23	-21
-16	33	-32
-15	17	-9
-14	13*	2
-13	116	-117
-12	28	-18
-11	128	133
-10	145	142
-9	288	-293
-8	203	-205
-7	30	-31
-6	168	171
-5	154	154
-4	64	-55
-3	422	425
-2	119	118
-1	345	355
0	12*	-15
1	109	112
2	20	-25
3	172	179
4	285	280
5	291	-293
6	14*	16
7	70	-76
8	80	85
9	77	77
10	96	92
11	94	-94
12	61	-63
13	96	-100
14	44	-45
15	46	53
16	85	87
17	33	-34
18	55	-59
19	51	56

H, 5, -3

-17	30	28
-16	90	-81
-15	31	-28
-14	12*	4
-13	33	-32
-12	93	-93
-11	22	-20
-10	105	108
-9	23	-26
-8	66	-68
-7	23	-15
-6	277	282
-5	109	109
-4	34	-28
-3	110	-115
-2	286	282
-1	110	108
0	256	-259
1	154	-142
2	28	26
3	23	30
4	166	-173
5	80	71
6	183	-173
7	47	-44
8	86	83
9	44	-46
10	27	-16
11	40	31
12	60	-62
13	32	27
14	44	-42
15	27	30
16	72	74
17	18	15
18	54	-57

H, 5, -4

-15	24	-24
-14	29	-26
-13	129	123
-12	69	68
-11	53	-58
-10	93	-94
-9	146	143
-8	75	58
-7	67	-66
-6	25	23
-5	166	172
-4	14*	-13
-3	321	-313
-2	280	-281
-1	113	115
0	69	66
1	232	-225
2	77	77
3	96	92
4	32	-46
5	158	160
6	76	76
7	24	-30
8	66	-68
9	96	97
10	44	45
11	23	28
12	25	-24
13	99	74
14	12*	6
15	47	-49
16	23	-17
17	45	46

H, 5, -5

-12	51	50
-11	13*	11
-10	162	-161
-9	45	-34
-8	13*	5
-7	87	86
-6	87	-83
-5	75	-74
-4	13*	3
-3	44	45
-2	271	-265
-1	53	-55
0	170	166
1	198	192
2	54	41
3	117	-113
4	31	25
5	75	-64
6	91	94
7	96	102
8	90	-91
9	101	-101
10	42	43
11	28	33
12	47	-45
13	16	9
14	47	46
15	25	21

H, 5, -6

-9	50	-47
-8	14	-10
-7	26	24
-6	12*	0
-5	12*	1
-4	29	18
-3	81	74
-2	14*	-7
-1	75	-76
0	23	-19
1	58	52
2	49	53
3	20	-17
4	113	-112
5	14*	0
6	51	56
7	63	-66
8	35	37
9	21	-24
10	17*	-25
11	34	38
12	11	-3
13	22	-25

H, 5, -7

-3	17	22
-2	52	53
-1	23	26
0	74	-65
1	27	-25
2	34	35
3	13	8
4	51	-46
5	11*	-11
6	53	52
7	17	18

H, 6, 0

0	193	186
1	577	557
2	193	-183
3	221	-197
4	222	-225
5	574	567
6	194	190
7	133	-99
8	95	99
9	235	233
10	15	18
11	155	-163
12	42	44
13	79	81
14	138	113
15	13*	3
16	12*	-0
17	71	-73
18	23	-18
19	21	31

H, 6, -1

-18	12*	-0
-17	23	-33
-16	75	82
-15	21	18
-14	23*	-11
-13	71	72
-12	227	-220
-11	53	-46
-10	83	75
-9	73	71
-8	183	-169
-7	281	-275
-6	145	-135
-5	54	-69
-4	446	-420
-3	323	-323
-2	811	824
-1	53	-71
0	483	-495
1	43	-52
2	134	137
3	23	8
4	54	35
5	113	102
6	54	-57
7	127	128
8	234	-238
9	14*	13
10	91	99
11	42	37
12	183	-181
13	56	-60
14	49	51
15	49	-51
16	42	41
17	15*	-14
18	14*	-9
19	11*	-8

H, 6, -2

-18	10*	-0
-17	11*	4
-16	27	-25
-15	12*	-1
-14	57	59
-13	45	40
-12	136	-108
-11	111	-114
-10	186	-182
-9	194	192
-8	17	-18
-7	78	61
-6	168	-161
-5	207	207
-4	101	101
-3	53	61
-2	166	174
-1	358	356
0	507	545
1	453	-476
2	49	-45
3	162	-167
4	139	-136
5	61	39
6	28	25
7	47	-42
8	18	-23
9	89	-94
10	136	-130
11	140	143
12	53	-52
13	86	-97
14	74	-76
15	88	93
16	44	51
17	33	41
18	11*	12
19	19*	-12

H, 6, -3

-16	14*	-15
-15	43	-41
-14	40	41
-13	13*	-4
-12	75	82
-11	34	28
-10	54	54
-9	92	95
-8	161	54
-7	74	78
-6	53	50
-5	169	167
-4	92	88
-3	185	188
-2	393	-394
-1	25	17
0	169	170
1	133	-118
2	363	-370
3	216	-227
4	126	135
5	42	41
6	71	-84
7	14*	7
8	36	40
9	161	157
10	159	-168

H, 6, -3

11	58	59
12	82	88
13	29	23
14	88	-90
15	18*	-23
16	53	54
17	34	40
18	33	-30

H, 6, -4

-14	32	35
-13	28	28
-12	37	34
-11	14*	9
-10	17	-15
-9	48	-41
-8	16	-19
-7	49	-44
-6	17*	14
-5	18*	3
-4	134	-139
-3	15	-8
-2	62	-61
-1	216	-221
0	177	-178
1	437	441
2	96	95
3	211	-216
4	20	-22
5	208	215
6	56	55
7	176	-191
8	15*	0
9	153	165
10	27	-26
11	107	-112
12	13*	-10
13	35	33
14	12*	-0
15	53	-55
16	11*	0
17	32	31

H, 6, -5

-12	35	-32
-11	18	-17
-10	14*	7
-9	43	-48
-8	72	-71
-7	13*	8
-6	115	106
-5	27	-25
-4	79	-83
-3	13*	-1
-2	106	99
-1	16*	-15
0	41	31
1	93	-87
2	236	236
3	199	199
4	218	-218
5	42	-45
6	129	136
7	15	-8
8	85	-89
9	39	-39
10	73	78
11	52	55
12	23	-20
13	19	16
14	13*	10
15	13*	-12

H, 6, -6

-8	33	29
-7	37	-41
-6	30	32
-5	67	62
-4	28	-29
-3	65	-68
-2	27	22
-1	34	32
0	140	16
1	59	-52
2	33	35
3	59	61
4	27	28
5	134	-135
6	39	-40
7	93	95
8	18	18
9	59	-59
10	27	-31
11	50	50
12	18	16

H, 6, -7

-2	10*	1
-1	11*	-10
0	37	-35
1	24	-25
2	21	-20
3	32	-26
4	67	65
5	15	8
6	55	-59

H, 7, 0

1	61	77
2	114	113
3	48	55
4	142	160
5	138	-145
6	279	273
7	246	244
8	35	-38
9	126	-130
10	20*	20
11	275	280
12	19	12
13	163	-169
14	74	-73
15	77	78
16	24	-20
17	62	-61
18	16*	-13

H, 7, -1

-18	25	21
-17	15	17
-16	12*	-9
-15	14	-11
-14	43	48
-13	54	56
-12	191	-202
-11	105	-102
-10	93	97
-9	154	-156
-8	153	-156
-7	69	-66
-6	55	53
-5	105	105
-4	312	-298
-3	186	189
-2	27	-15
-1	109	128
0	310	301
1	379	397
2	58	57
3	193	199
4	161	165
5	28	10
6	154	-160
7	22	0
8	112	115
9	94	-90
10	19	9
11	61	-58
12	117	121
13	42	-35
14	121	-122
15	20	18
16	38	34
17	24	27
18	36	-35
19	9*	4

H, 7, -2

-17	38	39
-16	26	-20
-15	53	-50
-14	83	-84
-13	32	38
-12	40	-37
-11	135	-140
-10	54	-52
-9	54	52
-8	94	93
-7	18	17
-6	116	124
-5	64	-58
-4	218	214
-3	20	-20
-2	166	165
-1	41	41
0	195	-186
1	19*	-0
2	304	-314
3	22	-18
4	186	-181
5	34	35
6	123	-115
7	79	-74
8	78	-78
9	71	68
10	54	-56
11	51	43
12	13*	4
13	31	28
14	62	56
15	83	-90
16	30	28
17	60	62
18	29	-27

H, 7, -3

-16	48	48
-15	11*	1
-14	26	-30
-13	85	85
-12	140	147
-11	108	110
-10	118	-129
-9	26	20
-8	86	93
-7	123	124
-6	116	-115
-5	36	-31
-4	252	264
-3	160	-167
-2	211	-220
-1	141	-137
0	20	20
1	192	-191
2	92	-96
3	75	66
4	13*	-8
5	78	72
6	56	45
7	77	79
8	41	-41
9	57	65
10	21	-21
11	23	23
12	42	-38
13	27	-25
14	83	85
15	12*	7
16	49	-48
17	14	15
18	53	72

H, 7, -4

-14	13*	-5
-13	33	-26
-12	11*	11
-11	113	119
-10	44	-44
-9	122	-123
-8	69	-69
-7	17	24
-6	13*	-7
-5	25	-27
-4	164	-171
-3	289	295
-2	21	9
-1	445	-458
0	177	175
1	85	81
2	23	20
3	13*	-13
4	34	32
5	21	-9
6	55	53
7	33	34
8	14*	16
9	52	-53
10	59	-67
11	13	8
12	31	33
13	43	-49
14	12*	11
15	73	71
16	13	-10

H, 7, -5

-11	13	-11
-13	75	77
-9	33	-41
-8	77	-83
-7	17*	-5
-6	59	58
-5	53	61
-4	13	15
-3	51	-58
-2	55	70
-1	53	43
0	132	-94
1	93	93
2	94	96
3	24	-24
4	53	63
5	83	-86
6	72	-58
7	17*	7
8	33	33
9	13*	16
10	33	-37
11	23	-27
12	13*	5
13	1.*	1
14	23	-25

H, 7, -6

-7	33	-37
-5	22	18
-5	57	54
-4	14*	10
-3	79	-75
-2	12*	-1
-1	88	90
3	43	44
1	12*	-4
2	22	-20
3	12*	-3
4	39	-36
5	16	-15
6	19	-5
7	15*	-8
8	12*	9
9	33	36
10	11*	-5
11	23	-15

H, 7, -7

2	54	-56

H, 8, 0

0	121	-122
1	531	-517
2	152	145
3	399	406
4	162	-149
5	24	-19
6	16*	-9
7	409	429
8	81	-81
9	121	-122
10	106	-99
11	56	-52
12	13*	14
13	84	-81
14	13*	-5
15	37	-38
16	29	-28
17	13*	5
18	13*	-0

H, 8, -1

-17	13*	-3
-16.	14*	14
-15	15*	-9
-14	67	-68
-13	45	48
-12	57	-55
-11	87	-87
-10	111	-114
-9	30	32
-8	67	70
-7	157	153
-6	219	-222
-5	89	83
-4	302	302
-3	111	-102
-2	228	240
-1	293	301
0	615	634
1	94	91
2	275	-262
3	132	-132
4	87	86
5	117	-114
6	106	-105
7	78	72
8	90	95
9	78	-83
10	247	-245
11	48	47
12	20*	-15
13	61	60
14	13*	7
15	31	-29
16	11*	6

H, 8, -1

17	33	30
18	19*	-4

H, 8, -2

-17	31	29
-16	11*	18
-15	11*	2
-14	34	-35
-13	98	-102
-12	29	20
-11	24	28
-10	123	121
-9	35	37
-8	28	29
-7	248	252
-6	24	25
-5	63	-55
-4	22	12
-3	174	175
-2	99	-91
-1	58	-61
0	73	57
1	92	88
2	208	-198
3	161	-173
4	45	-48
5	24	-17
6	83	75
7	95	-91
8	87	81
9	165	165
10	23	14
11	95	-89
12	83	72
13	28	25
14	54	-58
15	12*	17
16	11*	-6
17	15	8
18	23	30

H, 8, -3

-15	72	76
-14	22	28
-13	29	-34
-12	39	-35
-11	23	26
-10	22	26
-9	13*	5
-8	98	101
-7	144	-151
-6	54	44
-5	52	-47
-4	298	-298
-3	62	-59
-2	56	47
-1	41	35
0	209	-204
1	27	-24
2	99	101
3	47	-43
4	146	-144
5	116	118
6	227	229
7	23	-11
8	166	-171
9	14*	13
10	202	202
11	93	-88
12	34	-40
13	22	-21
14	61	56
15	31	-27
16	14*	-12
17	22	26

H, 8, -4

-13	15*	0
-12	51	-53
-11	24	-22
-10	12*	3
-9	70	-73
-8	72	-73
-7	34	-35
-6	49	48
-5	15	-8
-4	77	76
-3	247	-242
-2	102	101
-1	74	75
0	33	-31
1	67	-69
2	20	4
3	247	246
4	53	56
5	123	-123
6	42	43
7	171	166
8	83	-75
9	158	-160
10	22	25
11	136	137
12	15	9
13	85	-85
14	34	32
15	22	23
16	18	-15

H, 8, -5

-11	25	-29
-10	33	-27
-9	11*	5
-8	12*	18
-7	21	17
-6	44	-44
-5	83	82
-4	169	172
-3	53	-59
-2	88	-88
-1	47	-46
0	127	122
1	15*	1
2	77	-79
3	61	66
4	78	80
5	89	-86
6	125	-122
7	40	39
8	28	27
9	12*	-7
10	75	-73
11	12*	-18
12	52	54
13	15	9
14	16*	-19

H, 8, -6

-6	52	-49
-5	11*	-3
-4	11*	15
-3	94	88
-2	20	-19
-1	118	-113
0	48	-45
1	39	45
2	41	47
3	65	-64
4	12*	-8
5	53	52
6	44	-53
7	73	-66
8	28	22
9	70	66
10	10*	3

H, 9, 0

1	241	232
2	181	177
3	45	-32
4	81	-77
5	186	192
6	20	-2
7	316	-321
8	291	287
9	73	76
10	72	-71
11	187	-187
12	40	-40
13	29	35
14	17	18
15	12*	11
16	11*	6
17	61	59

H, 9, -1

-17	10*	8
-16	17	22
-15	15	-14
-14	86	-81
-13	17*	-2
-12	46	47
-11	93	-95
-10	49	-53
-9	13*	11
-8	162	162
-7	148	-148
-6	82	81
-5	37	29
-4	202	207
-3	175	166
-2	66	56
-1	102	-103
0	73	-82
1	29	28
2	271	-259
3	17	8
4	172	-158
5	31	38
6	63	-69
7	88	-90
8	232	-235
9	72	71
10	225	226
11	176	-175
12	43	-47
13	18	19
14	21	12
15	12*	3
16	16	-17
17	10*	2

H, 9, -2

-16	14*	-3
-15	46	50
-14	38	39
-13	15	8
-12	13*	8
-11	154	145
-10	52	-53
-9	15*	-8
-8	166	172
-7	104	101
-6	73	71
-5	57	-62
-4	69	71
-3	110	-104
-2	13*	-2
-1	26	-32
0	69	71
1	12*	-7
2	113	-114
3	153	-154
4	23	-26
5	43	-41
6	43	39
7	149	142
8	34	-36
9	21	-17
10	14*	-1
11	179	65
12	14*	6
13	85	-81
14	53	67
15	12*	-3
16	24	-25
17	11	-9

H, 9, -3

-14	43	47
-13	17*	14
-12	14	-5
-11	22	-24
-10	103	97
-9	42	41
-8	183	-185
-7	65	66
-6	33	-29
-5	91	-94
-4	47	-52
-3	85	-91
-2	95	104
-1	57	-69
0	113	-133
1	87	83
2	223	223
3	177	-179
4	24	-24
5	65	64
6	94	92
7	32	39
8	95	89
9	23	-23
10	54	-64
11	35	-34
12	67	71
13	31	32
14	85	-88
15	15	15
16	35	35

H, 9, -4

-12	67	-72
-11	135	-136
-10	17	13
-9	23	21
-8	24	-23
-7	152	-153
-6	13*	-4
-5	143	137
-4	73	-77
-3	13*	-7
-2	33	41
-1	54	55
0	23	22
1	32	24
2	13	33
3	144	137
4	14*	19
5	87	-83
6	24	-12
7	13*	14
8	15	15
9	17	-22
10	13*	-11
11	83	-74
12	12*	-5
13	53	64
14	13	-12
15	39	-43

H, 9, -5

-13	42	-42
-9	48	40
-8	124	115
-7	12*	4
-6	34	-38
-5	35	40
-4	139	137
-3	24	-24
-2	99	-99
-1	95	92
0	70	-68
1	16	-10
2	18	21
3	25	24
4	20	-15
5	17*	15
6	27	-24
7	29	-24
8	35	-28
9	25	20
10	33	28
11	14*	-6
12	19	14
13	12	8

H, 9, -6

-5	91	-84
-4	13	10
-3	13*	-2
-2	31	-28
-1	67	-59
0	19	-22
1	25	25
2	17	12
3	12*	12
4	11*	8
5	11*	-8
6	50	-47
7	11*	4
8	21	19
9	15	6

H, 10, 0

0	232	244
1	199	191
2	88	81
3	388	-382
4	219	216
5	182	179
6	118	-120
7	13*	10
8	16	-5
9	41	-41
10	112	-108
11	29	27
12	24	32
13	74	73
14	28	-25
15	18	-17
16	11*	-11
17	13*	-2

H, 10, -1

-16	13*	-8
-15	33	-30
-14	77	77
-13	71	-70
-12	44	-42
-11	25	25
-10	34	30
-9	43	-36
-8	48	-41

H,13,-1

-7	155	155
-6	122	124
-5	59	-56
-4	83	-75
-3	333	328
-2	52	50
-1	159	-158
0	264	-260
1	93	85
2	164	165
3	219	-201
4	156	-163
5	81	-71
6	278	277
7	126	-132
8	27	-6
9	15	7
10	54	-60
11	18	18
12	15	11
13	21	21
14	39	41
15	30	28
16	13*	-1
17	11	-10

H,13,-2

-15	44	39
-14	34	35
-13	25	28
-12	44	38
-11	82	-76
-10	78	71
-9	50	42
-8	62	69
-7	28	-20
-6	12*	-1
-5	19	20
-4	174	-167
-3	100	-105
-2	31	-30
-1	61	58
0	193	-183
1	170	-165
2	73	-81
3	61	68
4	124	-120
5	118	-120
6	195	191
7	149	143
8	33	-32
9	164	-163
10	139	140
11	37	-33
12	32	-33
13	18	23
14	12*	1
15	35	34
16	13*	4

H,13,-3

-14	16	20
-13	58	54
-12	19	11
-11	12*	-3
-10	33	-33
-9	84	-86
-8	57	52
-7	83	-73
-6	41	-32
-5	49	-48
-4	12*	3
-3	133	-125
-2	12*	13
-1	103	98
0	39	27
1	69	64
2	53	-52
3	17	-1
4	133	137
5	51	44
6	182	-184
7	172	167
8	162	172
9	115	-113
10	97	-98
11	31	30
12	16	13
13	43	-43
14	34	-30
15	31	33
16	24	20

H,10,-4

-12	37	-29
-11	26	-25
-10	57	-51
-9	27	20
-8	29	-28
-7	77	72
-6	12*	3
-5	122	-127
-4	145	143
-3	164	158
-2	75	-74
-1	33	27
0	120	115
1	30	22
2	73	-73
3	78	-68
4	46	46
5	76	82
6	97	-92
7	117	-120
8	53	59
9	98	108
10	85	-90
11	61	-68
12	16	15
13	39	41
14	10*	-1

H,10,-5

-9	54	47
-8	11*	5
-7	83	80
-6	38	38
-5	20	-23
-4	84	-86
-3	79	81
-2	68	70
-1	64	-63
0	115	-107
1	15	19
2	87	85
3	53	-47
4	38	-43
5	66	64
6	33	21
7	101	-102
8	43	-48
9	52	51
10	83	85
11	33	-33
12	37	-43

H,10,-6

-3	60	-58
-2	25	21
-1	43	37
0	26	-23
1	11*	-9
2	19	-2
3	61	59
4	11*	3
5	38	-40
6	20	25
7	10*	2

H,11,0

1	62	52
2	123	-115
3	188	187
4	157	-153
5	167	-165
6	13*	14
7	13*	-3
8	26	-20
9	27	-14
10	40	36
11	13*	-2
12	84	-89
13	82	-86
14	54	55
15	11*	-1
16	11*	-8

H,11,-1

-15	33	27
-14	24	25
-13	29	-34
-12	54	-52
-11	121	121
-10	44	42
-9	47	-51
-8	27	31
-7	114	111
-6	155	157
-5	44	46
-4	39	-41
-3	16	9
-2	85	86
-1	50	-42
0	37	39
1	171	-165
2	21	15
3	15*	1
4	43	37
5	95	-96
6	282	-285
7	227	225
8	134	132
9	44	-54
10	13*	6
11	21	18
12	12*	14
13	12*	7
14	18	-18
15	28	30
16	35	38

H,11,-2

-14	67	64
-13	64	65
-12	51	-49
-11	28	24
-10	37	33
-9	22	13
-8	60	-56
-7	13	-15
-6	40	-35
-5	60	62
-4	114	-113
-3	138	-146
-2	63	-59
-1	68	-61
0	74	-78
1	148	-152
2	198	203
3	107	103
4	52	46
5	13*	-15
6	13*	13
7	73	-73
8	95	93
9	155	155
10	72	-67
11	13*	-1
12	15*	-2
13	62	59
14	39	-37
15	25	-30
16	15	15

H,11,-3

-13	12*	-7
-12	45	45
-11	144	-146
-10	95	-92
-9	43	44
-8	72	-70
-7	25	-23
-6	33	-26
-5	12*	-3
-4	23*	-19
-3	13*	-13
-2	101	-96
-1	163	159
0	42	48
1	37	32
2	33	-47
3	47	42
4	113	123
5	43	-49
6	15*	-5
7	24	-13
8	13*	-9
9	35	-31
10	13*	-12
11	13*	3
12	43	-53
13	27	29
14	31	34
15	15	-13

H,11,-4

-11	32	33
-10	55	-61
-9	32	-30
-8	103	101
-7	57	59
-6	13*	3
-5	35	41
-4	55	58
-3	93	94
-2	115	-115
-1	14*	15
0	77	80
1	14*	-2
2	52	-54
3	27	-34
4	59	-53
5	47	55
6	23	19
7	14*	4
8	13	-12
9	73	-79
10	32	32
11	23	24
12	32	-33
13	13*	-1

H,11,-5

-7	52	51
-6	77	75
-5	51	-45
-4	41	-38
-3	12*	21
-2	26	22
-1	91	-82
0	21	-16
1	17	16
2	12*	-19
3	12*	-8
4	26	-33
5	15	-10
6	26	32
7	14*	-8
8	11*	5
9	11*	-3
10	29	-30

H,11,-6

0	21	-21
1	23	-18
2	33	26
3	12*	-2

H,12,0

0	259	-273
1	188	-179
2	223	217
3	160	-156
4	54	-49
5	97	-101
6	14*	-1
7	26	28
8	67	-71
9	47	-46
10	75	83
11	16*	-2
12	75	-76
13	13*	10
14	29	27
15	23	24

H,12,-1

-14	15	9
-13	63	61
-12	15*	17
-11	34	-28
-10	68	67
-9	116	120
-8	87	88
-7	77	-81
-6	132	-108
-5	65	62
-4	64	62
-3	47	-44
-2	133	-113
-1	166	166
0	43	-41
1	290	-295
2	313	-312
3	111	108
4	95	103
5	19*	-21
6	70	73
7	23	-17
8	15*	5
9	44	-46
10	32	30
11	54	58
12	12*	-3
13	39	-41
14	11*	5
15	13*	6

H,12,-2

-13	11*	-0
-12	53	52
-11	12*	-1

H,12,-2

-10	63	-64
-9	15*	-12
-8	28	31
-7	43	-45
-6	52	-49
-5	81	-71
-4	22	15
-3	65	-65
-2	63	-54
-1	17	-6
0	168	166
1	126	133
2	137	-136
3	13*	-2
4	21	17
5	226	221
6	16	-2
7	62	-68
8	55	66
9	64	61
10	105	-100
11	22	-22
12	17	22
13	12*	6
14	14*	-3
15	13*	-9

H,12,-3

-12	76	-76
-11	11*	-4
-10	23	-20
-9	27	-35
-8	31	-27
-7	27	30
-6	13*	10
-5	27	-23
-4	16*	2
-3	76	71
-2	43	30
-1	51	-47
0	90	78
1	93	94
2	83	80
3	129	-109
4	39	-39
5	79	85
6	16*	-14
7	43	-37
8	59	-56
9	74	83
10	26	23
11	58	-63
12	53	-50
13	43	33
14	32	32

H,12,-4

-9	45	50
-8	22	19
-7	31	25
-6	46	52
-5	71	65
-4	86	-87
-3	22	-12
-2	78	79
-1	13	-8
0	44	-43
1	78	-69
2	97	96
3	42	45
4	103	-101
5	103	-103
6	112	109
7	12*	10
8	73	-80
9	12*	1
10	55	55
11	16	18
12	44	-48

H,12,-5

-5	13*	23
-4	11*	0
-3	58	-64
-2	70	-59
-1	61	53
0	12*	2
1	87	-85
2	26	-21
3	68	61
4	40	41
5	47	-50
6	12*	-15
7	36	41
8	33	37

H,13,0

1	60	-46
2	214	-207
3	17	-12
4	15*	5
5	16*	-7
6	77	-76
7	47	45
8	36	40
9	62	63
10	76	-81
11	12*	-2
12	70	70
13	21	23
14	22	-21

H,13,-1

-13	100	99
-12	48	47
-11	30	-31
-10	17*	-17
-9	58	56
-8	14*	-7
-7	13*	2
-6	114	-110
-5	13*	-4
-4	16*	9
-3	68	-63
-2	13*	-14
-1	88	-88
0	52	-54
1	117	-121
2	70	72
3	54	-54
4	21	-17
5	84	82
6	29	27
7	23*	24
8	14*	8
9	71	72
10	17	16
11	29	-33
12	75	-74
13	33	35
14	10*	8

H,13,-2

-12	46	49
-11	12*	-8
-10	102	-103
-9	52	-50
-8	17*	9
-7	15	-13
-6	58	-52
-5	37	-42
-4	35	-40
-3	111	110
-2	54	-54
-1	13*	1
0	13*	7
1	18	16
2	59	62
3	13*	3
4	13*	-14
5	16*	13
6	66	66
7	39	-39
8	14*	-9
9	19	-14
10	22	-22
11	19*	29
12	14*	-17
13	56	-57

H,13,-3

-10	11*	-12
-9	81	-82
-8	12*	5
-7	61	65
-6	52	49
-5	12*	8
-4	29	22
-3	80	80
-2	44	42
-1	81	-77
0	13*	10
1	136	149
2	24	-27
3	13*	10
4	14*	-11
5	80	-84
6	14*	15
7	20	23
8	33	-35
9	21	-14
10	20	15
11	11*	1
12	30	29

H,13,-4

-8	15	-16
-7	11*	-1
-6	98	92
-5	13*	12
-4	48	-49
-3	47	-45
-2	81	78
-1	37	-29
0	43	-44
1	12*	-18
2	23	28
3	17	-8
4	54	-53
5	18*	11
6	19	-19
7	12*	-7
8	11*	15
9	24	19
10	19	-18

H,13,-5

-3	112	-109
-2	14*	-3
-1	40	36
0	13*	9
1	12	-13
2	15*	-1
3	16	-11
4	28	35
5	21	22
6	10*	-7

H,14,0

0	77	82
1	87	-82
2	189	-182
3	34	-29
4	73	81
5	44	42
6	72	-83
7	32	-37
8	131	103
9	15	-20
10	14	2
11	13*	19
12	51	55
13	27	-33

H,14,-1

-12	22*	27
-11	44	49
-10	12*	-6
-9	53	-64
-8	23*	-23
-7	15*	18
-6	23	29
-5	171	-164
-4	13*	-1
-3	23	31
-2	14*	13
-1	41	-41
0	39	-43
1	95	96
2	131	-95
3	15*	-14
4	41	39
5	144	138
6	39	35
7	22	-21
8	51	-52
9	55	53
10	15*	12
11	52	-63
12	27	33
13	23	31

H,14,-2

-11	11*	9
-10	19	-11
-9	32	-33
-8	79	-83
-7	41	-42
-6	45	49
-5	15*	13
-4	54	-62
-3	15	-13
-2	185	180
-1	13*	-23
0	52	-57
1	53	-45
2	32	32
3	41	51
4	43	37
5	53	54
6	21*	16
7	14*	-7
8	85	-81
9	21	-15
10	12*	8
11	12*	5
12	13*	-4

H,14,-3

-9	13*	13
-8	13*	5
-7	35	34
-6	19	22
-5	72	75
-4	13*	7
-3	59	-59
-2	44	43
-1	91	87
0	32	28
1	139	-144
2	33	-27
3	34	44
4	21	16
5	85	-85
6	14*	7
7	54	58
8	21	-25
9	78	-79
10	11*	-3
11	38	36

H,14,-4

-6	23	-18
-5	19	16
-4	33	36
-3	31	-36
-2	83	-80
-1	12*	-7
0	27	31
1	34	28
2	93	-88
3	27	-31
4	67	72
5	12*	-20
6	54	-55
7	27	26
8	73	72

H,15,0

1	44	-38
2	42	-47
3	35	-36
4	14*	-4
5	33	-35
6	64	63
7	13*	12
8	37	-36
9	53	53
10	47	49
11	17*	20

H,15,-1

-13	13*	-6
-9	84	-78
-8	12*	-2
-7	35	29
-6	72	-71
-5	41	-39
-4	59	-60
-3	15*	-0
-2	13*	10
-1	79	78
0	14*	12
1	13*	-1
2	13*	-1
3	52	-52
4	44	34
5	14*	1
6	96	99
7	34	35
8	20	-31
9	35	-33
10	23	19
11	11*	-7

H,15,-2

-9	32	-32
-8	42	-37
-7	34	-26
-6	89	82

H,15,-2

-5	36	41
-4	14*	-1
-3	33	34
-2	33	-31
-1	29	32
0	64	70
1	85	84
2	12*	-0
3	26	-31
4	33	-28
5	25	21
6	19	-10
7	12*	5
8	44	46
9	79	-73
10	11*	-4

H,15,-3

-7	26	-27
-6	25	24
-5	72	78
-4	83	76
-3	103	-101
-2	17	-12
-1	15	5
0	62	-60
1	18	19
2	12*	0
3	12*	-0
4	24	-21
5	12*	-4
6	20	-15
7	14*	-12
8	26	-25
9	34	31

H,15,-4

-2	100	-97
-1	20	-18
0	43	43
1	19	-20
2	13*	-6
3	14*	15
4	18*	15
5	14*	8

H,16,0

0	57	-55
1	28	27
2	13*	13
3	17	-19
4	80	-83
5	57	54
6	87	86
7	24	25
8	43	-51
9	13*	13

H,16,-1

-9	35	-6
-8	41	-45
-7	90	-96
-6	12*	4
-5	46	50
-4	24	-19
-3	70	-69
-2	84	83
-1	66	65
0	13	-13
1	60	-57
2	52	48
3	30	31
4	18	-16
5	13*	4
6	18	17
7	48	53
8	25	-21
9	32	-40

H,16,-2

-7	15*	36
-6	42	-44
-5	36	29
-4	83	88
-3	14*	15
-2	13*	1
-1	43	41
0	38	39
1	49	-49
2	52	-45
3	28	-26
4	46	51
5	23	-30
6	14*	-19
7	35	35
8	12*	1

H,16,-3

-6	13*	-2
-3	53	75
-2	42	-45
-1	23	-51
0	33	-38
1	37	41
2	14*	4
3	57	-56
4	14*	9
5	33	39
6	14*	-5

H,17,0

1	17*	-7
2	34	33
3	23*	13
4	33	34
5	17*	-17
6	15*	17
7	15*	9

H,17,-1

-6	25*	-3
-5	35	47
-4	19*	22
-3	17*	5
-2	16*	12
-1	29	33
3	16*	-3
1	66	64
2	15*	-9
3	18	-29
4	13*	9
5	13*	5
6	19*	-12

H,17,-2

-4	39	44
-3	23*	8
-2	29*	-20
-1	16*	14
3	14*	-3
1	49	-43
2	18*	-25
3	13*	12
4	42	-49
5	18*	20

H,18,0

3	42	46
1	49*	-52
2	24*	-5

10. Beschreibung der verwendeten Programme

10.1. Programm zur Herstellung eines Eingabelochstreifens AED5

Das Programm ist in Maschinensprache für die Rechenanlage Siemens 2002 geschrieben. Es verlangt einen Steuerstreifen mit Angaben über die reziproken Gitterkonstanten, die Auslöschungsregeln, obere und untere θ-Begrenzung, die Häufigkeit von Nullpunktkontrollen, Referenz- und Halbblendenreflexmessungen, den zu bearbeitenden Reflexbereich, die Konstanten zur Flankenstreckenbestimmung und die Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Für jeden Reflex werden die Euler'schen Winkel und die Flankenstrecken berechnet und die erforderlichen Fahrstrecken, Digitizerkontrollen und Flankenstrecken auf einem Lochstreifen ausgegeben.

10.2. Programm zur Verarbeitung eines Ausgabelochstreifens ALS1

ALS1 ist ebenfalls in Maschinencode für die Siemens 2002 geschrieben. Für die Eingabe wird außer dem Ergebnisstreifen des AED noch ein Steuerstreifen benötigt, der Angaben über ein Substanzkennzeichen, ein Kennzeichen für unbeobachtete Reflexe, eine Grenze, bis zu der Abweichungen der Halbblenden- und Referenzreflexe toleriert werden, die Konstante k in Gl. (8) sowie die Schwächungskoeffizienten der sechs vorschaltbaren Filter enthalten muß. Es wird ein Protokoll der gesamten Messung ausgegeben; außerdem werden Lochkarten gestanzt, die als Eingabe für die Programme des X-RAY 63-Systems, des Korrelation- und des Absorptionsprogramms oder der Pattersonsynthese dienen können. Bei Erkennen von Fehlern wird eine Fehlermeldung ausgegeben, die Verarbeitung jedoch fortgesetzt, um erkennen zu können, ob ein einmaliger Fehler vorliegt oder ob der Fehler dauernd auftritt.

10.3. Pattersonsynthese, Programm PATT

Mit diesem Programm können dreidimensionale Pattersonsynthesen für die monokline Kristallklasse gerechnet werden. Es werden eine Steuerkarte mit den Angaben über die Anzahl der zu berechnenden Punkte, dem Temperaturfaktor zur Anschärfung und einem Skalierungsfaktor für die Pattersonfunktion sowie die Gitterkonstanten und die Reflexinformationen h, k, l, I und σ (eine Karte für jeden Reflex)

eingelesen. Für jeden Reflex wird dann die Lorentz- und Polarisationskorrektur angebracht, die Wurzel aus $|F_o|^2$ gezogen und die Anschärfung berechnet. Anschließend wird die dreidimensionale Pattersonsynthese schichtweise berechnet und ausgedruckt.

10.4. Datenreduktionsprogramm DATRDN

Das Programm liest die Gitterkonstanten, Formfaktoren, Wellenlänge, Kameratyp, Bewichtungsschema und Skalierungsfaktoren ein und akzeptiert die Reflexinformationen von einem beliebigen Eingabemedium (hier wurden Lochkarten verwendet) in beliebigem Format. Für jeden Reflex werden sinθ, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Formfaktoren, Gewicht des Reflexes sowie Multiplizitäten berechnet und alle für die weiteren Programme wichtigen Größen auf ein Magnetband geschrieben, das von allen eigentlichen kristallographischen Programmen des X-RAY-Systems als Eingabeband gelesen wird.

10.5. Automatische Fourier-Verfeinerung FOUREF

Die wesentlichen Eingabegrößen sind ungefähre Atomkoordinaten sowie ein allgemeiner isotroper Temperaturfaktor. Das Programm führt zuerst eine F_c-Berechnung durch; anschließend wird eine Fouriersynthese für die eingegebenen Atomkoordinatenpunkte und einige Punkte in deren Umgebung gerechnet. Durch Berechnung einer Parabel durch drei Punkte, von denen der mittlere immer der Atomkoordinatenpunkt ist, in allen drei Achsrichtungen und Bestimmung der Maxima dieser Parabeln werden verbesserte Lagekoordinaten erzeugt, mit denen wiederum eine F_c-Berechnung vorgenommen wird u.s.w. Bis zu neun Zyklen können gerechnet werden, jedoch ist keine Verbesserung des Temperaturfaktors oder individueller Skalierungsfaktoren möglich. Die Ergebnisse mit den F_c-Werten werden auf ein Ausgabe-Magnetband geschrieben.

10.6. Fouriersynthese FOURR

Von diesem Programm wird als Eingabe ein Skalierungsfaktor für die Elektronendichte, der gewünschte Maßstab in Inch/Å, die Angabe über den Elementarzellbereich, für den die Synthese gerechnet werden soll, und die Wahl der Summationsgröße (d.h. Fouriersynthese,

Differenzsynthese, E-Map etc.) gefordert. Eingabemedium für die Reflexinformationen ist ein Magnetband, das auch Angaben über die Phasen bzw. die F_c-Werte enthalten muß (z.B. Ergebnisband von FOUREF). Die dreidimensionale Fouriersynthese wird schichtweise berechnet und ausgedruckt. Über eine zusätzliche Steuerkarte können die Ergebnisse für eine weitere Verarbeitung auch auf einem Magnetband gespeichert werden.

10.7. Programm zur Suche von Elektronendichtemaxima, PEKPIK

Das Programm liest das Ergebnisband der Fouriersynthese und ermittelt alle Elektronendichten, die einen vom Benutzer vorgebbaren Wert überschreiten. Durch Bestimmung der bestmöglichen Parabel und deren Maximum in allen drei Achsrichtungen wird die wahrscheinliche Lage von Atomen bestimmt.

10.8. Programm zur Berechnung von Bindungslängen, Bindungswinkeln und intermolekularen Abständen, BONDLA

Es müssen die Atomkoordinaten mit ihren Standardabweichungen durch Lochkarten oder Magnetband eingegeben werden. Es werden sämtliche Bindungslängen und Bindungswinkel mit ihren Standardabweichungen in vorgebbaren Grenzen ausgedruckt und alle intermolekularen Abstände durch Anwendung sämtlicher um die asymmetrische Einheit liegenden Symmetrieoperationen erzeugt.

10.9. Programm zur Verfeinerung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate, ORFLS

Die Atomparameter und Skalierungsfaktoren können wieder von Karten oder von Band gelesen werden. Zusätzlich kann eine Verfeinerung bestimmter Parameter unterdrückt oder befohlen werden. Die Reflexinformationen werden von Band gelesen, und mittels der Methode der kleinsten Quadrate können nun bis zu 180 Parameter gleichzeitig für bis zu neun Zyklen variiert werden. Die alten und neuen Parameter, die ermittelte Änderung, der Fehler und das Verhältnis Änderung/Fehler sowie verschiedene R-Werte und andere Kenngrößen werden ausgegeben. Bei besonders ungenauen Eingabedaten kann ein Dämpfungsfaktor eingegeben werden.

Mit einem besonderen Schalter kann die Benutzung einer festen Atomverteilung verlangt werden. Es werden dann F_c-Werte, die schon auf dem Eingabeband stehen, bei der F_c-Berechnung zu den erzeugten Strukturamplituden addiert, um die Eingabe einer größeren Atomzahl zu ermöglichen.

10.10. Absorptionsprogramm ABSCOR

Dieses Programm benötigt als Eingabedaten die reziproken Zellparameter, die Wellenlänge, den Schwächungskoeffizienten sowie die Koordinaten von jeweils drei Punkten, die auf einer der Kristallbegrenzungsflächen liegen. Die Reflexinformationen können wieder von Lochkarten oder von Magnetband eingelesen werden. Das Programm berechnet für einzelne Volumeninkremente im Kristall die Schnittpunkte des einfallenden und des gebeugten Strahls mit der Kristalloberfläche und bestimmt die Schwächung entlang dieses Weges. Diese Werte werden mit einer Bewichtung versehen und es wird über alle Volumeninkremente summiert. Die Inkremente sind im Innern des Kristalls größer gewählt als in der Nähe der Oberfläche, da dort die auftretenden Fehler größer sind. Je nach der geforderten Genauigkeit wird der Kristall in 64, 216 oder 512 Integrationsvolumina unterteilt. Die Ausgabe der korrigierten Intensitätswerte erfolgt auf einer Liste, wahlweise auch auf Lochkarten.

10.11. Berechnung der Strukturfaktoren, Programm FC

Das Programm liest die Skalierungsfaktoren und Atomparameter von Karten oder Band, alle anderen Informationen von Magnetband. Es werden F_c-Werte, Skalierungsfaktoren und R-Werte berechnet. Dann werden F_c-Werte mit den verbesserten Skalierungsfaktoren und die dazugehörigen R-Werte bestimmt und auf ein Ergebnisband geschrieben.

10.12. Korrelationsprogramm CORREL

Bei diesem Programm werden zwei Sätze von äquivalenten Reflexen mit beliebigen Skalierungsfaktoren mittels Lochkarten eingegeben und die mittlere Intensität sowie der mittlere Fehler bestimmt

(weitere Prozeduren siehe 5.3.). Die korrelierten Intensitäten und die dazugehörigen Fehler sowie eine Schlüsselzahl für den Grad der Übereinstimmung werden aufgelistet, wahlweise auch über Magnetband oder Lochkarten ausgegeben.

Die Programme DATRDN, FOUREF, FOURR, PEKPIK, BONDLA, ORFLS und FC sind neben anderen Programmen Bestandteil des kristallographischen Programmsystems X-RAY 63.

11. Literaturverzeichnis

H. GOETZ, F. NERDEL, K.-H. WIECHEL (1963), Liebigs Ann. Chem. 665, 1

M. J. BUERGER (1942), X-Ray Crystallography, London

T. C. FURNAS (1957), Single Crystal Orienter Instruction Manual, General Electric Company, Milwaukee

L. E. ALEXANDER, G. S. SMITH (1962), Acta Cryst. 15, 983

G. RUBAN, AED5 - Ein Programm zur Herstellung eines Eingabelochstreifens (unveröffentlicht)

G. RUBAN, ALS1 - Ein Programm zur Verarbeitung eines Ausgabelochstreifens (unveröffentlicht)

W. BILTZ, W. FISCHER, Rauminkremente
Aus: LANDOLT, BÖRNSTEIN (1934), Zahlenwerte und Funktionen, I. Band, 4. Teil, S. 519

P. LUGER, Pattersonprogramm PATT (unveröffentlicht)

D. HARKER (1936), J. Chem. Phys. 4, 381

X-RAY 63-Handbuch (1965), Departments of Chemistry at the University of Washington and the University of Maryland

G. H. STOUT, L. E. JENSEN (1968), X-Ray Structure Determination, New York/London

C. W. BURNHAM
Aus: H. H. ONKEN (1964), Manual for some Computer Programs for X-Ray Analysis, Cambridge/Mass.

G. A. SIM (1961), Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis, Oxford

D. W. J. CRUICKSHANK (1956), Acta Cryst. 9, 757

D. W. J. CRUICKSHANK (1956), Acta Cryst. 9, 754

C. HAUW (1960), Acta Cryst. 13, 100

A. C. MACDONALD (1965), Acta Cryst. 18, 243

J. J. DALY (1964), J. Chem. Soc. 729, 3799

H.-J. KUHN (1968), Röntgenographische Untersuchung der Kristall- und Molekülstruktur des p-Bromphenyl-diphenylphosphins (Doktorarbeit)

P. ZÄSKE (1969), Röntgenographische Untersuchung der Kristallstrukturen von p-Br-phenyl-diphenylphosphin-sulfid und p-Cl-phenyl-diphenylphosphin-sulfid (Doktorarbeit)

P. COPPENS (1969), Acta Cryst. A25, 180

L. E. SUTTON (1958), Tables of interatomic Distances, London

L. PAULING (1968), Die Natur der chemischen Bindung, Weinheim

INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY (1952), Birmingham

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Plieth in der Zeit von Oktober 1967 bis Mai 1969 am Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. K. Plieth möchte ich Dank sagen für die Stellung der Aufgabe, die finanzielle Unterstützung und besonders für seine stete Diskussionsbereitschaft über diese Arbeit.

Den Herren Dr. G. Ruban und P. Luger danke ich für die freundliche Überlassung einiger Rechenprogramme.

Herrn Prof. Dr. H. Goetz sei für die Bereitstellung der Substanz gedankt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für die Überlassung des automatischen Einkristall-Diffraktometers, dem Senator für Wirtschaft, Berlin, für Geldmittel aus dem ERP-Sondervermögen zu danken.

L E B E N S L A U F

Am 1. Mai 1942 wurde ich, Wolfgang Dreißig, als Sohn des Schriftsetzers Walter Dreißig und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Wolf, in Berlin geboren.

Von 1948 bis 1954 besuchte ich die 19. Grundschule in Berlin-Neukölln. Anschließend wechselte ich auf das Albrecht-Dürer-Gymnasium über, wo ich 1961 die Reifeprüfung ablegte.

Nach einem Jahr bei der Bundeswehr begann ich im Sommersemester 1962 ein Studium der Physik an der Freien Universität Berlin. Nach Bestehen des Vordiploms im Jahre 1964 begann ich im Februar 1966 mit der Anfertigung einer experimentalphysikalischen Diplomarbeit am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem, die ich im Oktober 1967 mit der Diplomprüfung abschloß.

Am 10.8.1967 heiratete ich die technische Angestellte Annemarie Baier.

Nach Ablegen der Diplomprüfung begann ich die vorliegende Arbeit am Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin. Im März 1969 wurde ich mit der Wahrnehmung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beauftragt.

Druck:

DISSERTATIONSDRUCKSTELLE
der Ernst-Reuter-Gesellschaft
der Förderer und Freunde
der Freien Universität Berlin e. V.
Pächter: Franz Augustin
1 Berlin 33, Garystr. 45